

14. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

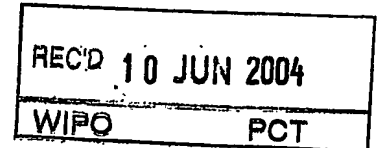
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   4 月   1 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 1 0 8 7 3 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 1 0 8 7 3 2 ]

出   願   人      日 本 曹 達 株 式 会 社  
Applicant(s):

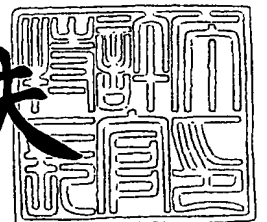


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 04P00018  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 木村 信夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 藤田 佳孝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 中本 憲史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004307  
    【氏名又は名称】 日本曹達株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100108419  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大石 治仁  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-109719  
    【出願日】 平成15年 4月15日  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-321893  
    【出願日】 平成15年 9月12日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 084000  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9714964

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法であって、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、前記基板を接触させる工程 (A) を含み、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内にすることを特徴とする有機薄膜製造方法。

**【請求項 2】**

基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法であって、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、前記基板を接触させる工程 (A) を含み、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持し、同一溶液を用いて、前記工程 (A) を 2 回以上繰り返すことを特徴とする有機薄膜製造方法。

**【請求項 3】**

前記工程 (A) を 2 回以上繰り返すことが、同一溶液を用いて、2 以上の基板に対して前記工程 (A) を行なうものであることを特徴とする請求項 2 に記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 4】**

前記工程 (A) が、前記基板を前記有機溶媒溶液中に浸漬させる工程であることを特徴とする請求項 1～3 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 5】**

前記工程 (A) の後、前記基板を洗浄する工程 (B) を有することを特徴とする請求項 1～4 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 6】**

前記工程 (A) の後、前記基板を加熱する工程 (C) を有することを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 7】**

前記工程 (A) の後、前記工程 (C) の前に、前記基板を洗浄する工程 (B) をさらに有することを特徴とする請求項 6 に記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 8】**

前記有機溶媒溶液に接触して水層を設けることにより、前記有機溶媒溶液の水分量を所定範囲にする又は保持することを特徴とする請求項 1～7 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 9】**

前記有機溶媒溶液中に、保水性物質を水分を含ませた状態で共存させておくことにより、前記有機溶媒溶液の水分量を所定範囲にする又は保持することを特徴とする請求項 1～7 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 10】**

前記保水性物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする請求項 9 に記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 11】**

前記有機溶媒溶液中に、水分を含む気体を吹き込むことにより、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲にする又は保持することを特徴とする請求項 1～7 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 12】**

前記有機溶媒溶液中の水分量を 50～1000 ppm の範囲にする又は保持することを特徴とする請求項 1～11 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

**【請求項 13】**

前記所定範囲の水分量が、前記有機溶媒溶液の一部を採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする請求項 1～12 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 14】

前記金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～13 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 15】

前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項 14 に記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 16】

前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、金属アルコキシド類に対し 0.5～2.0 倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の有機薄膜製造方法。

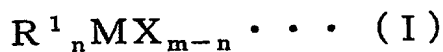
## 【請求項 17】

前記金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 14～16 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 18】

前記少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

## 【化 1】



〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 $X$ は水酸基又は加水分解性基を表し、 $n$ は、1～( $m-1$ )のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が 2 以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なってもよく、( $m-n$ )が 2 以上の場合、 $X$ は同一であっても、相異なってもよい。但し、( $m-n$ )個の $X$ のうち、少なくとも一個の $X$ は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～17 いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 19】

前記 $X$ の加水分解性基が、ハロゲン原子、 $C1\sim C6$ アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする請求項 18 に記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 20】

基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法であって、少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を含む有機溶媒溶液に基板を接触させる工程を含み、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内にすることを特徴とする有機薄膜製造方法。

## 【請求項 21】

前記有機溶媒溶液中の水分量を 50～1000 ppm の範囲にすることを特徴とする請求項 20 に記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 22】

前記少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式 (II)

## 【化 2】



〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なってもよく、 $(m-n-1)$ が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項20または21に記載の有機薄膜製造方法。

【請求項23】

前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程が、湿度を40%RH以上に保持した空間内において、前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程であることを特徴とする請求項1～22いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項24】

前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程が、湿度を60%RH以上に保持した空間内において、前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程であることを特徴とする請求項1～23いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項25】

前記有機溶媒溶液が、炭化水素系溶媒溶液であることを特徴とする請求項1～24いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項26】

結晶性の有機薄膜を形成することを特徴とする請求項1～25いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項27】

単分子膜である有機薄膜を形成することを特徴とする請求項1～26いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項28】

前記基板として、表面に活性水素を含む基板を用いることを特徴とする請求項1～27いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項29】

前記基板として、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属及びプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されたものを用いることを特徴とする請求項1～28いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項30】

化学吸着膜である有機薄膜を形成することを特徴とする請求項1～29いずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項31】

自己集合膜である有機薄膜を形成することを特徴とする請求項1～30のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項32】

少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液を水で処理することにより、該有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持するとともに、容器内に密閉することを特徴とする有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項33】

前記有機溶媒溶液に接触して水層を設けることにより、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持することを特徴とする請求項32に記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項34】

前記有機溶媒溶液中に、保水性物質を水分を含ませた状態で共存させておくことにより、前記有機溶媒中の水分量を所定範囲内に保持することを特徴とする請求項32に記載の

有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 35】

前記保水性物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする請求項 34 に記載の保存方法。

【請求項 36】

前記溶液中の水分量を 50～1000 ppm の範囲に保持することを特徴とする請求項 32～35 いずれかに記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 37】

前記所定範囲内の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする請求項 32～36 いずれかに記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 38】

前記有機溶媒溶液が、炭化水素系溶媒溶液であることを特徴とする請求項 32～37 いずれかに記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 39】

前記金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 32～38 いずれかに記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 40】

前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項 39 に記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 41】

前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、金属アルコキシド類に対し、0.5～2.0 倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度までの温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項 39 または 40 に記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

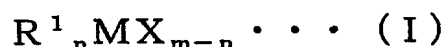
【請求項 42】

前記金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 39～41 いずれかに記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 43】

前記少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 3】



〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 $X$ は水酸基又は加水分解性基を表し、 $n$ は、1～( $m-1$ )のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が 2 以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なってもよく、( $m-n$ )が 2 以上の場合、 $X$ は同一であっても、相異なってもよい。但し、( $m-n$ )個の $X$ のうち、少なくとも一個の $X$ は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項 32～42 いずれかに記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 44】

前記 $X$ の加水分解性基が、ハロゲン原子、 $C1\sim C6$ アルコキシ基又はアシルオキシ基

であることを特徴とする請求項 43 に記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 45】

少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤の有機溶媒溶液を水で処理することにより、該有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持するとともに、容器内に密閉することを特徴とする有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 46】

前記少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式 (I I)

【化 4】



〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 $X$ は水酸基又は加水分解性基を表し、 $n$ は、 $1 \sim (m-1)$  のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が 2 以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なっているもよく、 $(m-n-1)$  が 2 以上の場合、 $X$ は同一であっても、相異なっているもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項 45 に記載の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 47】

基板表面に自己集合膜を形成する自己集合膜形成用溶液であって、自己集合膜を形成する分子が、溶液中において集合体を形成していることを特徴とする自己集合膜形成用溶液。

【請求項 48】

前記自己集合膜を形成する分子が、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤から得られたものであることを特徴とする請求項 47 に記載の自己集合膜形成用溶液。

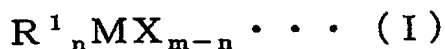
【請求項 49】

前記集合体が、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒及び水により処理して得られたものであることを特徴とする請求項 47 または 48 に記載の自己集合膜形成用溶液。

【請求項 50】

前記少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 5】



〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 $X$ は水酸基又は加水分解性基を表し、 $n$ は、 $1 \sim (m-1)$  のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が 2 以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なっているもよく、 $(m-n)$  が 2 以上の場合、 $X$ は同一であっても、相異なっているもよい。但し、 $(m-n)$  個の $X$ のうち、少なくとも一個の $X$ は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項 47 ~ 49 のいずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

【請求項 51】

前記 $X$ の加水分解性基が、ハロゲン原子、 $C1 \sim C6$  アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする請求項 50 に記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 2】

前記自己集合膜を形成する分子が、少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤から得られたものであることを特徴とする請求項 4 7 に記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 3】

前記集合体が、前記金属系界面活性剤を水で処理して得られたものであることを特徴とする請求項 5 2 に記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 4】

前記少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式 (I I)

【化 6】



〔式中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$  は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 $X$  は水酸基又は加水分解性基を表し、 $n$  は、 $1 \sim (m-1)$  のいずれかの整数を表し、 $m$  は  $M$  の原子価を表し、 $n$  が 2 以上の場合、 $R^1$  は同一であっても、相異なってもよく、 $(m-n-1)$  が 2 以上の場合、 $X$  は同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項 5 2 または 5 3 に記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 5】

前記集合体の平均粒径が、 $10 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 4 いずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 6】

前記集合体のゼータ電位値が、同一溶媒中で、前記基板のゼータ電位値以上であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 5 いずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 7】

前記自己集合膜が結晶性の膜であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 6 いずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 8】

前記自己集合膜が単分子膜であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 7 いずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 5 9】

前記自己集合膜が化学吸着膜であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 8 いずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 6 0】

前記基板が、その表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 9 いずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 6 1】

前記基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、及びプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されているものであることを特徴とする請求項 4 7 ～ 6 0 いずれかに記載の自己集合膜形成用溶液。

## 【請求項 6 2】

基板上に形成されてなる化学吸着膜であって、前記基板が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することを特徴とする化学吸着膜。

## 【請求項 6 3】

少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を用いて形成された化学吸着膜であることを特徴とする請求項 6 2 に記載の化学吸着膜。

## 【請求項 6 4】

単分子膜であることを特徴とする請求項 6 2 または 6 3 に記載の化学吸着膜。



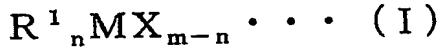
## 【請求項 65】

自己集合膜であることを特徴とする請求項 62～64 いずれかに記載の化学吸着膜。

## 【請求項 66】

前記少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 7】



〔式中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、X は水酸基又は加水分解性基を表し、n は、1～(m-1) のいずれかの整数を表し、m は M の原子価を表し、n が 2 以上の場合、 $R^1$  は同一であっても、相異なってもよく、(m-n) が 2 以上の場合、X は同一であっても、相異なってもよい。但し、(m-n) 個の X のうち、少なくとも一個の X は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項 62～65 いずれかに記載の化学吸着膜。

## 【請求項 67】

前記 X の加水分解性基が、ハロゲン原子、C1～C6 アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする請求項 66 に記載の化学吸着膜。

## 【請求項 68】

少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を用いて形成された化学吸着膜であることを特徴とする請求項 62 に記載の化学吸着膜。

## 【請求項 69】

前記少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式 (II)

【化 8】



〔式中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、X は水酸基又は加水分解性基を表し、n は、1～(m-1) のいずれかの整数を表し、m は M の原子価を表し、n が 2 以上の場合、 $R^1$  は同一であっても、相異なってもよく、(m-n-1) が 2 以上の場合、X は同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項 68 に記載の化学吸着膜。

## 【請求項 70】

前記基板が、表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする請求項 62～69 いずれかに記載の化学吸着膜。

## 【請求項 71】

前記基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されているものであることを特徴とする請求項 62～70 いずれかに記載の化学吸着膜。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】有機薄膜製造方法、有機薄膜製造用溶液の保存方法、自己集合膜形成用溶液および化学吸着膜

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、基板の表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法、この有機薄膜製造方法に用いる有機薄膜製造用溶液の保存方法、自己集合膜形成用溶液、及び結晶性の化学吸着膜に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、耐剥離性に優れ、かつ透明性が高く、基板表面の光沢や基板の透明性を損なわない化学吸着単分子膜の製造方法が幾つか知られている（特許文献1、2、3等）。しかしながら、従来の化学吸着単分子膜の製造方法は、クロロシラン系の界面活性剤と基板表面の活性水素との脱塩酸反応で被膜を形成していたため、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生するという問題があった。

## 【0003】

また、アルコキシシラン界面活性剤を脱アルコール反応して分子膜を形成する試みもあるが、反応速度が遅く膜形成を手軽に行えないという問題があった。この問題を解決すべく、脱アルコール触媒の使用が考えられるが、単に脱アルコール触媒を添加するだけでは、空気中の水分により界面活性剤が自ら架橋してしまい失活する。すなわち、表面処理剤に水が含まれるようになると、基板表面と反応する前に界面活性剤が自ら架橋してしまい、基板表面の固液界面での反応が阻害されて化学吸着膜ができにくくなるという問題があった。

## 【0004】

一方、活性水素を含む基板の表面に化学吸着膜を形成する方法として、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基板表面に接触させて、前記基板表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成する化学吸着膜の製造方法が開示されている（特許文献4）。そしてそこでは、シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質が例示されている。

## 【0005】

また、基板の表面に結晶性を有する化学吸着膜を形成する方法として、精製水を滴下したシリコンウェハー表面にシラン系界面活性剤の有機溶媒溶液を展開して結晶性単分子膜を形成する方法が知られている（非特許文献1）。

## 【0006】

撥水性被膜の形成方法としては、酸触媒のもとに加水分解させたフルオロアルキル基含有シラン化合物の加水分解物の単量体または重合体を用いて、単分子層からなる撥水性被膜を、シラノール基を経由して基板表面に固定する方法が知られている（特許文献5、6）。

## 【0007】

しかしながら、特許文献4～6及び非特許文献1に記載された方法は、成膜に時間がかかったり、膜中にシラノール縮合触媒が残存し、その触媒が化学吸着を阻害し緻密な単分子膜を製造できないという問題があった。特に、電気デバイス等の設計における微細なパターンニングにおいては、不純物になるべく少ない緻密な単分子膜の安定な供給が要求されている。また、上記した方法では、用いることができる基板の種類に制限があり、非結晶性の基板上に結晶性化学吸着膜を形成した例は今まで知られていない。

## 【0008】

【特許文献1】特開平4-132637号公報

【特許文献2】特開平4-221630号公報

【特許文献3】特開平4-367721号公報

【特許文献4】特開平8-337654号公報

【特許文献5】特開平11-228942号公報

【特許文献6】特開平11-322368号公報

【非特許文献1】Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 1397-1401 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、速やかに成膜でき、しかも不純物が少なく、緻密な有機薄膜を安定に複数回、連続して形成可能な有機薄膜製造方法、この有機薄膜製造用溶液の保存方法、自己集合膜形成用溶液及び非結晶性基板上においても結晶性を有する化学吸着膜を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(a) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒、又は(b) 少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を含む有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲にする又は保持することにより、均質な有機薄膜を同一溶液を用いて2回以上繰り返し、速やかに形成することができることを見出した。また、本発明者らは、有機溶媒溶液中で、自己集合有機薄膜を形成する分子が集合体を形成していること、及び得られた膜が、ガラス等の非結晶性基板上であっても結晶性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

かくして本発明の第1によれば、次の(1)～(31)の有機薄膜製造方法が提供される。

(1) 基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法であって、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、前記基板を接触させる工程(A)を含み、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲にすることを特徴とする有機薄膜製造方法。

(2) 基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法であって、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、前記基板を接触させる工程(A)を含み、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲に保持し、同一溶液を用いて、前記工程(A)を2回以上繰り返すことを特徴とする有機薄膜製造方法。

【0012】

(3) 前記工程(A)を2回以上繰り返すことが、同一溶液を用いて、2以上の基板に対して前記工程(A)を行なうものであることを特徴とする(2)の有機薄膜製造方法。

(4) 前記工程(A)が、前記基板を前記有機溶媒溶液中に浸漬させる工程であることを特徴とする(1)～(3)いずれかの有機薄膜製造方法。

(5) 前記工程(A)の後、前記基板を洗浄する工程(B)を有することを特徴とする(1)～(4)いずれかの有機薄膜製造方法。

【0013】

(6) 前記工程(A)の後、前記基板を加熱する工程(C)を有することを特徴とする(1)～(5)いずれかの有機薄膜製造方法。

(7) 前記工程(A)の後、前記工程(C)の前に、前記基板を洗浄する工程(B)をさらに有することを特徴とする(6)の有機薄膜製造方法。

(8) 前記有機溶媒溶液に接触して水層を設けることにより、前記有機溶媒溶液の水分量を所定範囲にする又は保持することを特徴とする(1)～(7)いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0014】

(9) 前記有機溶媒溶液中に、保水性物質を水分を含ませた状態で共存させておくことにより、前記有機溶媒溶液の水分量を所定範囲にする又は保持することを特徴とする (1) ~ (7) いずれかの有機薄膜製造方法。

(10) 前記保水性物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする (9) の有機薄膜製造方法。

(11) 前記有機溶媒溶液中に、水分を含む気体を吹き込むことにより、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲にする又は保持することを特徴とする (1) ~ (7) いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0015】

(12) 前記有機溶媒溶液中の水分量を 50 ~ 1000 ppm の範囲にする又は保持することを特徴とする (1) ~ (11) いずれかの有機薄膜製造方法。

(13) 前記所定範囲の水分量が、前記有機溶媒溶液の一部を採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする (1) ~ (12) いずれかの有機薄膜製造方法。

(14) 前記金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする (1) ~ (13) いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0016】

(15) 前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする (14) の有機薄膜製造方法。

(16) 前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、金属アルコキシド類に対し 0.5 ~ 2.0 倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする (14) または (15) の有機薄膜製造方法。

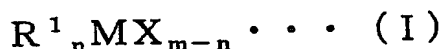
(17) 前記金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする (14) ~ (16) いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0017】

(18) 前記少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

## 【0018】

## 【化1】



## 【0019】

〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 $X$ は水酸基又は加水分解性基を表し、 $n$ は、1 ~ ( $m-1$ ) のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が 2 以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なってもよく、( $m-n$ ) が 2 以上の場合、 $X$ は同一であっても、相異なってもよい。但し、( $m-n$ ) 個の $X$ のうち、少なくとも一個の $X$ は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする (1) ~ (17) いずれかの有機薄膜製造方法。

(19) 前記 $X$ の加水分解性基が、ハロゲン原子、 $C1 \sim C6$ アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする (18) の有機薄膜製造方法。

## 【0020】

(20) 基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法であって、少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を含む有機溶媒溶液に基板を接触させる工程を含み、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内にすることを特徴とする有機薄膜製造方法。

(21) 前記有機溶媒溶液中の水分量を50～1000ppmの範囲にすることを特徴とする(20)の有機薄膜製造方法。

(22) 前記少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式(I I)

## 【0021】

## 【化2】



## 【0022】

[式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なってもよく、(m-n-1)が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよい。]で表される化合物であることを特徴とする(20)または(21)の有機薄膜製造方法。

(23) 前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程が、湿度を40%RH以上に保持した空間内において、前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程であることを特徴とする(1)～(22)いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0023】

(24) 前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程が、湿度を60%RH以上に保持した空間内において、前記有機溶媒溶液に基板を接触させる工程であることを特徴とする(1)～(23)いずれかの有機薄膜製造方法。

(25) 前記有機溶媒溶液が、炭化水素系溶媒溶液であることを特徴とする(1)～(24)いずれかの有機薄膜製造方法。

(26) 結晶性の有機薄膜を形成することを特徴とする(1)～(25)いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0024】

(27) 単分子膜である有機薄膜を形成することを特徴とする(1)～(26)いずれかの有機薄膜製造方法。

(28) 前記基板として、表面に活性水素を含む基板を用いることを特徴とする(1)～(27)いずれかの有機薄膜製造方法。

(29) 前記基板として、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属及びプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されたものを用いることを特徴とする(1)～(28)いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0025】

(30) 化学吸着膜である有機薄膜を形成することを特徴とする(1)～(29)いずれかの有機薄膜製造方法。

(31) 自己集合膜である有機薄膜を形成することを特徴とする(1)～(30)いずれかの有機薄膜製造方法。

## 【0026】

本発明の第2によれば、次の(32)～(46)の有機薄膜製造用溶液の保存方法が提供される。

(32) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液を水で処理することにより、該有機溶媒

溶液中の水分量を所定範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持するとともに、容器内に密閉することを特徴とする有機薄膜製造用溶液の保存方法。

(33) 前記有機溶媒溶液に接触して水層を設けることにより、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持することを特徴とする(32)の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

(34) 前記有機溶媒溶液中に、保水性物質を水分を含ませた状態で共存させておくことにより、前記有機溶媒中の水分量を所定範囲内に保持することを特徴とする(32)の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

#### 【0027】

(35) 前記保水性物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする(34)の保存方法。

(36) 前記溶液中の水分量を50～1000ppmの範囲に保持することを特徴とする

(32)～(35)いずれかの有機薄膜製造用溶液の保存方法。

(37) 前記所定範囲内の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする(32)～(36)いずれかの有機薄膜製造用溶液の保存方法。

#### 【0028】

(38) 前記有機溶媒溶液が、炭化水素系溶媒溶液であることを特徴とする(32)～(37)いずれかの有機薄膜製造用溶液の保存方法。

(39) 前記金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(32)～(38)いずれかの有機薄膜製造用溶液の保存方法。

(40) 前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする(39)の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

#### 【0029】

(41) 前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、金属アルコキシド類に対し、0.5～2.0倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度までの温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする(39)または(40)の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

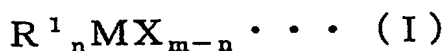
(42) 前記金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする(39)～(41)いずれかの有機薄膜製造用溶液の保存方法。

#### 【0030】

(43) 前記少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(I)

#### 【0031】

#### 【化3】



#### 【0032】

〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、 $X$ は水酸基又は加水分解性基を表し、 $n$ は、1～( $m-1$ )のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が2以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なってもよく、( $m-n$ )が2以上の場合、 $X$ は同一であっても、相異なってもよい。但し、( $m-n$ )個の $X$ のうち、少な

くとも一個のXは加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする(32)～(42)いずれかの有機薄膜製造用溶液の保存方法。

(44) 前記Xの加水分解性基が、ハロゲン原子、C1～C6アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする(43)の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【0033】

(45) 少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤の有機溶媒溶液を水で処理することにより、該有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持するとともに、容器内に密閉することを特徴とする有機薄膜製造用溶液の保存方法。

(46) 前記少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式(II)

【0034】

【化4】



【0035】

〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なってもよく、(m-n-1)が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする(45)の有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【0036】

本発明の第3によれば、次の(47)～(61)の自己集合膜形成用溶液が提供される。

(47) 基板表面に自己集合膜を形成する自己集合膜形成用溶液であって、自己集合膜を形成する分子が、溶液中において集合体を形成していることを特徴とする自己集合膜形成用溶液。

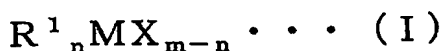
(48) 前記自己集合膜を形成する分子が、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤から得られたものであることを特徴とする(47)の自己集合膜形成用溶液。

(49) 前記集合体が、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒及び水により処理して得られたものであることを特徴とする(47)または(48)の自己集合膜形成用溶液。

(50) 前記少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(I)

【0037】

【化5】



【0038】

〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なってもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよい。但し、(m-n)個のXのうち、少な

くとも一個のXは加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする(47)～(49)いずれかの自己集合膜形成用溶液。

(51) 前記Xの加水分解性基が、ハロゲン原子、C1～C6アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする(50)の自己集合膜形成用溶液。

#### 【0039】

(52) 前記自己集合膜を形成する分子が、少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤から得られたものであることを特徴とする(47)の自己集合膜形成用溶液。

(53) 前記集合体が、前記金属系界面活性剤を水で処理して得られたものであることを特徴とする(52)の自己集合膜形成用溶液。

(54) 前記少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式(II)

#### 【0040】

#### 【化6】



#### 【0041】

〔式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$ は同一であっても、相異なってもよく、(m-n-1)が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする(52)または(53)の自己集合膜形成用溶液。

#### 【0042】

(55) 前記集合体の平均粒径が、10～1000nmの範囲であることを特徴とする(47)～(54)いずれかの自己集合膜形成用溶液。

(56) 前記集合体のゼータ電位値が、同一溶媒中で、前記基板のゼータ電位値以上であることを特徴とする(47)～(55)いずれかの自己集合膜形成用溶液。

(67) 前記自己集合膜が結晶性の膜であることを特徴とする(47)～(56)いずれかの自己集合膜形成用溶液。

#### 【0043】

(58) 前記自己集合膜が単分子膜であることを特徴とする(47)～(57)の自己集合膜形成用溶液。

(59) 前記自己集合膜が化学吸着膜であることを特徴とする(47)～(58)いずれかの自己集合膜形成用溶液。

(60) 前記基板が、その表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする(47)～(59)いずれかの自己集合膜形成用溶液。

(61) 前記基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、及びプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されているものであることを特徴とする(47)～(60)いずれかの自己集合膜形成用溶液。

#### 【0044】

本発明の第4によれば、次に(62)～(71)の化学吸着膜が提供される。

(62) 基板上に形成されてなる化学吸着膜であって、前記基板が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することを特徴とする化学吸着膜。

(63) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を用いて形成された化学吸着膜であることを特徴とする(62)の化学吸着膜。

(64) 単分子膜であることを特徴とする(62)または(63)の化学吸着膜。

(65) 自己集合膜であることを特徴とする(62)～(64)いずれかの化学吸着膜。

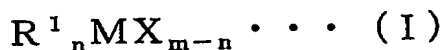
#### 【0045】



(66) 前記少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【0046】

【化7】



【0047】

〔式中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$  は同一であっても、相異なってもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよい。但し、(m-n)個のXのうち、少なくとも一個のXは加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする(62)～(65)いずれかの化学吸着膜。

(67) 前記Xの加水分解性基が、ハロゲン原子、C1～C6アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする(66)の化学吸着膜。

【0048】

(68) 少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を用いて形成された化学吸着膜であることを特徴とする(62)の化学吸着膜。

(69) 前記少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤が、式 (II)

【0049】

【化8】



【0050】

〔式中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$  は同一であっても、相異なってもよく、(m-n-1)が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする(68)の化学吸着膜。

(70) 前記基板が、表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする(62)～(69)いずれかの化学吸着膜。

(71) 前記基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されているものであることを特徴とする(62)～(70)いずれかの化学吸着膜。

【発明の効果】

【0051】

本発明の有機薄膜製造方法によれば、あらゆる材質の基板上に、緻密な有機薄膜を速やかに形成することができる。また、緻密で均質な有機薄膜を同一溶液を用いて2回以上繰り返し速やかに形成することができる。

【0052】

本発明の有機薄膜製造方法により得られる有機薄膜は、電気デバイス用等の設計パターンの形成に用いられ、電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に好適に適用できる。

## 【0053】

本発明の保存方法によれば、本発明の有機薄膜製造方法に用いる有機薄膜製造用溶液を、その機能を低下させることなく、長期にわたり保存することができる。

## 【0054】

本発明の自己集合膜形成用溶液によれば、不純物の少ない緻密な自己組織化単分子膜を製造することができる。

## 【0055】

本発明の化学吸着膜は、基板の材質、基板の結晶性の有無にかかわらず、密着性に優れ、単分子で均質な膜であり、非結晶性の基板上においても、高い結晶性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0056】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 1) 有機薄膜製造方法

本発明の有機薄膜製造方法は、(a) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液（以下、「溶液(a)」ということがある。）、又は(b) 少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を含む有機溶媒溶液（以下、「溶液(b)」ということがある。）に、基板を接触させる工程を含み、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内にすることを特徴とする。

## 【0057】

本発明に用いられる溶液(a)中の、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤としては、少なくとも加水分解可能な官能基と疎水性基とを同一分子内に有するものであれば、特に制限されないが、基板表面上の活性水素と反応して結合を形成することができる加水分解性基を有するものが好ましい。具体的には、前記式(I)で表される化合物を好ましく例示することができる。

## 【0058】

前記式(I)中、 $R^1$ は置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表す。

## 【0059】

前記置換基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等の炭素数1~30のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素数2~30のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。

## 【0060】

前記置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数1~30のハロゲン化アルキル基、炭素数2~30のハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基等が挙げられる。具体的には、上記例示した炭化水素基中の水素原子の1個以上がフッ素原子、塩素原子又は臭素原子等のハロゲン原子に置換された基が挙げられる。

## 【0061】

これらの中でも、前記ハロゲン化炭化水素基としては、炭素数1~30のアルキル基中の水素原子の2個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましく、炭素数1~30のアルキル基中の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換されたフッ素化アルキル基がより好ましい。また、フッ素化アルキル基が分岐構造を有する場合には、分岐部分は炭素数1~4、好ましくは炭素数1~2の短鎖であるのが好ましい。

## 【0062】

フッ素化アルキル基としては、末端炭素原子にフッ素原子が1個以上結合した基が好ましく、末端炭素原子にフッ素原子が3個結合した $\text{CF}_3$ 基部分を有する基がより好ましく、末端部分に、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、かつ後述する金属原子Mとの間に、 $-(\text{CH}_2)_h-$ （式中、 $h$ は1～6の整数を表し、好ましくは2～4の整数である。）で表されるアルキレン基を有する基が特に好ましい。

【0063】

フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 $\left[ \left( \text{フッ素化アルキル基中のフッ素原子数} \right) / \left( \text{フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数} \right) \times 100 \right] \%$ で表現したときに、60%以上であるのが好ましく、80%以上であるのがより好ましい。

【 0 0 6 4 】

前記置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基の置換基としては、カルボキシ基；アミド基；イミド基；エステル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；または水酸基等が挙げられる。これらの置換基の数は0～3であるのが好ましい。

【0065】

連結基を含む炭化水素基の炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有しているもよい炭化水素基の炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0066】

また、連結基を含むハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0067】

前記連結基は、炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基の炭素-炭素結合間、又は炭化水素基の炭素と後述する金属原子Mとの間に存在するのが好ましい。

【0068】

連結基の具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$  又は  $-C(=O)NR^{21}-$  (式中、 $R^{21}$  は、水素原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基；を表す。) 等が挙げられる。

【0069】

これらの中でも、 $R^1$  としては、撥水性、耐久性の観点から、炭素数 1~30 のアルキル基、炭素数 1~30 のフッ素化アルキル基、又は連結基を含むフッ素化アルキル基であるのが好ましい。

【0 0 7 0】

R<sup>1</sup> のより好ましい具体例としては、CH<sub>3</sub> -、CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> -、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH -、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>21</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>22</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub> -、CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>25</sub> -、

【0 0 7 1】

$$\text{CF}_3 - , \text{CF}_3 \text{ CF}_2 - , (\text{CF}_3)_2 \text{ CF} - , (\text{CF}_3)_3 \text{ C} - , \text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 - , \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 - , \text{CF}_3 (\text{CF}$$

2)  $7\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、

## 【0072】

$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{12}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0073】

Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる1種の原子を表す。これらの中でも、原料の入手容易性、反応性等の観点からケイ素原子が特に好ましい。

## 【0074】

Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。加水分解性基としては、水と反応して分解する基であれば特に制約されない。例えば、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシルオキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；イソシアネート基；シアノ基；アミノ基；又はアミド基等が挙げられる。

## 【0075】

炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの置換基としては、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。これらの中でも、Xとしては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、アシルオキシ基、又はイソシアネート基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基又はアシルオキシ基がより好ましい。

## 【0076】

mは、金属原子Mの原子価を表す。

nは、1から(m-1)のいずれかの整数を表す。高密度の有機薄膜を製造する上では、nは1であるのが好ましい。

## 【0077】

nが2以上のとき、 $R^1$ は同一であっても相異なってもよい。

## 【0078】

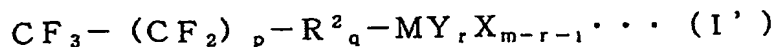
また、(m-n)が2以上のとき、Xは同一であっても相異なってもよいが、(m-n)個のXのうち、少なくとも一個のXは加水分解性基である。

## 【0079】

本発明においては、前記式(I)で表される化合物の中でも、下記式(I')で表される化合物を好ましく例示することができる。

## 【0080】

## 【化9】



## 【0081】

式 (I') 中、M、X 及び m は前記と同じ意味を表す。

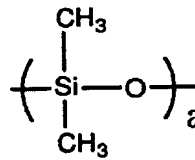
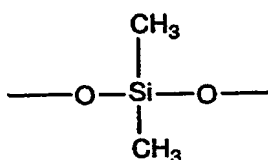
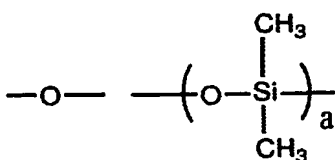
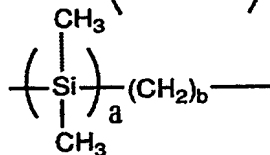
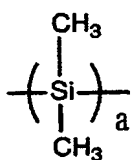
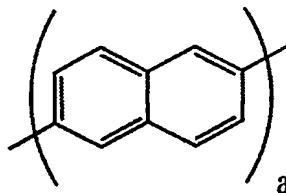
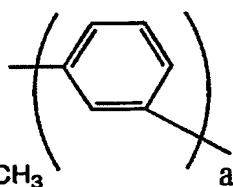
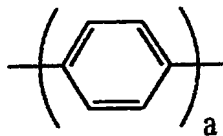
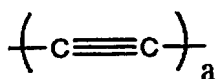
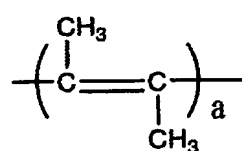
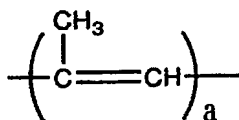
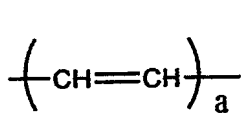
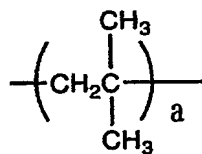
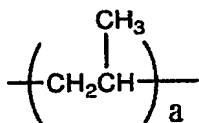
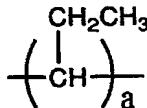
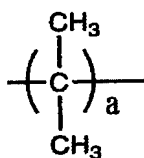
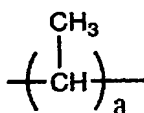
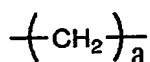
$\text{R}^2$  は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又は、ケイ素原子及び/若しくは酸素原子を含む2価の連結基を表す。

## 【0082】

$\text{R}^2$  の具体例としては、次のものが挙げられる。

## 【0083】

## 【化10】



## 【0084】

上記式中、a 及び b は任意の自然数を表す。

Yは、水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；アルキル基の一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルキル基；又はアルコキシ基の一部若しくはすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルコキシ基；等を表す。

## 【0085】

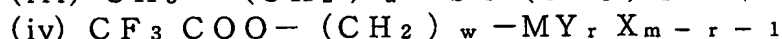
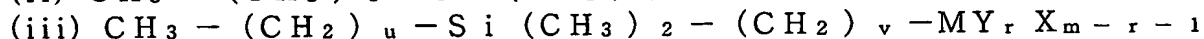
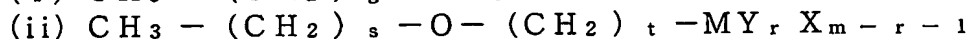
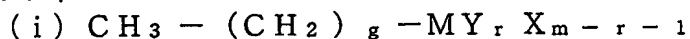
rは、0から(m-2)のいずれかの整数を表すが、高密度の有機薄膜を製造する上では、0が好ましい。また、rが2以上のとき、Yは同一であっても相異なっているもよく、(m-r-1)が2以上のとき、Xは同一であっても相異なっているもよい。但し、(m-r-1)個のXのうち、少なくとも一個のXは加水分解性基である。

## 【0086】

pは0又は自然数を表し、qは0又は1を表す。

## 【0087】

また、前記式(I)で表される化合物としては、前記式(I')で表される化合物のほかに、



等を好ましく例示することができる。

## 【0088】

上記式(i)～(iv)中、M、Y、X、r及びmは前記と同じ意味を表す。

## 【0089】

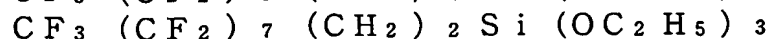
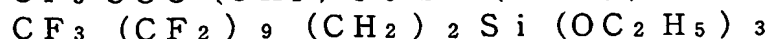
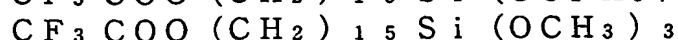
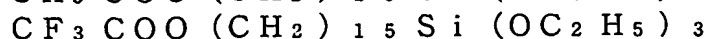
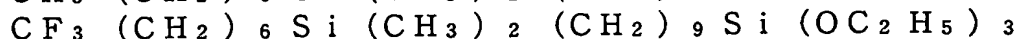
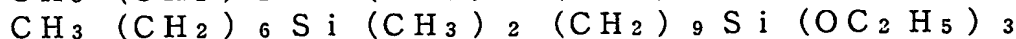
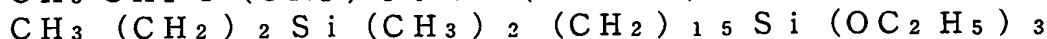
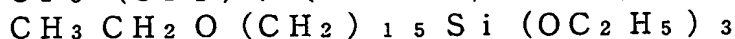
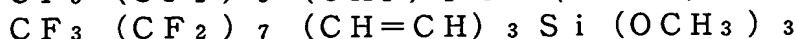
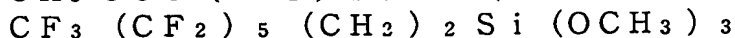
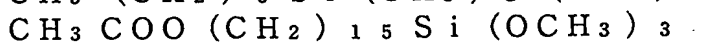
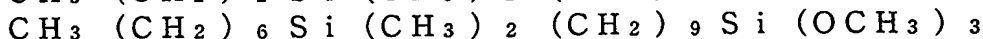
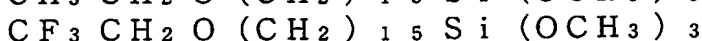
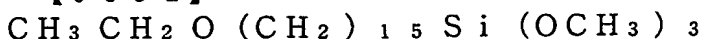
g、s、t、u、v、及びwは、任意の整数を表す。特に好ましい範囲は、gは1～25、sは0～12、tは1～20、uは0～12、vは1～20、wは1～25である。

## 【0090】

式(I)で表される化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。

なお、以下においては、金属原子Mがケイ素原子である化合物を代表例として示しているが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、加水分解性基についても、例示した官能基に限定されず他の加水分解性基が結合したものであってもよい。

## 【0091】



$\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}=\text{CH})_3 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3)_2 (\text{OC}_2\text{H}_5)$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3)_2 (\text{OCH}_3)$

## 【0092】

$\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$

## 【0093】

$\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$

## 【0094】

$\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{40}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

これらの化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0095】

溶液(a)に含まれる、前記金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒としては、金属系界面活性剤の金属部分または加水分解性基部分と、配位結合や水素結合等を介して相互作用をすることにより、加水分解性基または水酸基を活性化させ、縮合を促進させる作用を有する触媒であれば、特に制限されない。なかでも、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましく、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物がより好ましい。

#### 【0096】

金属酸化物としては、特に限定されないが、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種の金属からなる酸化物を好ましく例示することができる。

#### 【0097】

金属酸化物は、ゾル、ゲル、固体状等の何れの状態のものも使用することができる。ゲル、ゾルの製造方法は、特に限定されず、例えばシリカゾルを例にとると、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換する方法、シリコンアルコキシドを加水分解する方法等を例示することができる。特に、有機溶媒中に安定に分散しているゾルが好ましく、さらに、ゾルの粒子径が10～100nmの範囲、さらに好ましくは、10～20nmの範囲であるものが好ましい。ゾルの形状は特に限定されず、球状、細長い形状等、いずれのものも用いることができる。

#### 【0098】

具体的には、メタノールシリカゾル、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、PMA-ST（以上、いずれも日産化学工業（株）社製オルガノシリカゾルの商品名を表す。）等を例示することができる。

#### 【0099】

金属アルコキシド類としては、特に限定されないが、透明性に優れる有機薄膜を得ることができること等の理由から、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のアルコキシド類が好ましい。

#### 【0100】

金属アルコキシド類のアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さ等から、炭素数1～4がより好ましい。

#### 【0101】

本発明に用いる金属アルコキシド類の具体例としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9-t)_4$ 等のケイ素アルコキシド； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Ti}$



( $\text{OC}_4\text{H}_9$ )<sub>4</sub>等のチタンアルコキシド;  $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ 等のテトラキストリアルキルシロキシチタン;  $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のジルコニウムアルコキシド;  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のアルミニウムアルコキシド;  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等のゲルマニウムアルコキシド;  $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のインジウムアルコキシド;  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のスズアルコキシド;  $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 等のタンタルアルコキシド;  $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$ 等のタングステンアルコキシド;  $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等の亜鉛アルコキシド;  $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等の鉛アルコキシド; 等が挙げられる。これらの金属アルコキシド類は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができる。

#### 【0102】

また本発明においては、金属アルコキシド類として、2種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシド、1種もしくは2種以上の金属アルコキシド類と、1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシド、及びこれらの組み合わせを用いることもできる。

#### 【0103】

2種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシドとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと、遷移金属のアルコキシドとの反応により得られる複合アルコキシドや、第3B族元素の組合せにより錯塩の形で得られる複合アルコキシド等を例示することができる。

#### 【0104】

その具体例としては、 $\text{BaTi}(\text{OR})_6$ 、 $\text{SrTi}(\text{OR})_6$ 、 $\text{BaZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{SrZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiNb}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiTa}(\text{OR})_6$ 、及び、これらの組合せ、 $\text{LiVO}(\text{OR})_4$ 、 $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOAl}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTi}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOZr}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOB}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiONb}(\text{OR}')_4$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTa}(\text{OR}')_4$ 等のケイ素アルコキシドと、前記金属アルコキシド類との反応物及びその縮重合物等が挙げられる。ここで、R及びR'はアルキル基等を表す。

#### 【0105】

1種もしくは2種以上の金属アルコキシド類と1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとしては、金属塩と金属アルコキシド類との反応により得られる化合物を例示することができる。

#### 【0106】

金属塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等を、金属アルコキシド類としては、上述した金属アルコキシド類と同様のものをそれぞれ例示することができる。

#### 【0107】

金属アルコキシド類部分加水分解生成物は、金属アルコキシド類を完全に加水分解する前に得られるものであって、オリゴマーの状態で存在するものである。

#### 【0108】

金属アルコキシド類の部分加水分解生成物の製造方法としては、有機溶媒中、上記例示した金属アルコキシド類に対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、 $-100^\circ\text{C}$ から有機溶媒還流温度範囲で加水分解する方法を好ましく例示することができる。

#### 【0109】

具体的には、

- (1) 有機溶媒中、金属アルコキシド類に対し0.5～1.0倍モル未満の水を添加する

方法、

(2) 有機溶媒中、加水分解が開始する温度以下、または 0℃以下、好ましくは -50～-100℃の範囲で、金属アルコキシド類に対し 1.0～2.0 倍モル未満の水を添加する方法、

(3) 有機溶媒中、水の添加速度を制御する、添加する水の濃度を水溶性溶媒等を用いて薄める等の方法により加水分解速度を制御しながら、金属アルコキシド類に対し 0.5～2.0 倍モル未満の水を室温で添加する方法、等を例示することができる。

#### 【0110】

上記(1)の方法においては、任意の温度で所定量の水で処理を行った後、加水分解を開始する温度以下、または -20℃以下の温度条件下で、水をさらに追加して反応を行うことができる。

#### 【0111】

金属アルコキシド類と水との反応は、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシド類と水を混合することにより行うこともできるが、有機溶媒中で行うのが好ましい。具体的には、金属アルコキシド類の有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法；水が懸濁または溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド類、またはその有機溶媒溶液を添加する方法；のいずれの方法でも行うことができるが、前者の水を後から添加する方法が好ましい。

#### 【0112】

有機溶媒中の金属アルコキシド類の濃度は、急激な発熱を抑制し、攪拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、通常、5～30重量%の範囲である。

#### 【0113】

上記(1)の方法における金属アルコキシド類と水との反応温度は特に制限されず、通常、-100～+100℃の範囲、好ましくは、-20℃から用いる有機溶媒または加水分解によって脱離してくるアルコールの沸点の範囲である。

#### 【0114】

上記(2)の方法における水の添加温度は、金属アルコキシド類の安定性に依存するものであり、加水分解開始温度以下、または 0℃以下の温度であれば特に限定されないが、金属アルコキシド類の種類によっては、金属アルコキシド類への水の添加を -50℃～-100℃の温度範囲で行うことが好ましい。また、低温で水を添加し、一定時間熟成した後、室温から用いた溶媒の還流温度で加水分解し、さらに脱水縮合反応を行うこともできる。

#### 【0115】

上記(3)の方法における金属アルコキシド類と水との反応は、特殊な冷却装置を用いなくても冷却可能な温度範囲、例えば、0℃から室温の範囲で、水の添加速度を制御する等の温度以外の方法により加水分解速度を制御することにより行うことができる。一定時間熟成した後、室温から用いる溶媒の還流温度で加水分解し、さらに脱水縮合反応を行うこともできる。

#### 【0116】

用いる有機溶媒としては、その有機溶媒中で、金属アルコキシド類の加水分解生成物が、分散質となって分散できるものであるのが好ましく、金属系界面活性剤を水で処理する反応を低温で行うことができることから、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒がより好ましい。

#### 【0117】

用いる有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶

媒；メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン（特開平9-208438号公報等）等；が挙げられる。

#### 【0118】

これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

混合溶媒として用いる場合には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール等の低級アルコール系溶媒の組み合わせが好ましい。この場合の低級アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、*t*-ブタノール等の2級以上のアルコール系溶媒を用いるのがより好ましい。混合溶媒の混合比は特に制限されないが、炭化水素系溶媒と低級アルコール系溶媒を、体積比で、99/1～50/50の範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0119】

用いる水は、中性であれば特に制限されないが、不純物が少なく、緻密な有機薄膜を得る観点から、純水、蒸留水又はイオン交換水を用いるのが好ましい。

#### 【0120】

水の使用量は、前記金属アルコキシド類に対し2倍当量以上、好ましくは2.0～8倍当量、より好ましくは3～5倍当量である。

#### 【0121】

また、金属アルコキシド類の水による加水分解反応においては、酸、塩基又は分散安定化剤を添加してもよい。酸及び塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、金属アルコキシド類を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されない。

#### 【0122】

用いる酸としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シユウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等の光照射によって酸を発生する光酸発生剤；が挙げられる。用いる塩基としては、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等が挙げられる。

#### 【0123】

分散安定化剤は、分散質を分散媒中に安定に分散させる効力を有する剤であり、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等が挙げられる。具体的には、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸；ヒドロキシカルボン酸；ピロリン酸、トリポリリン酸等のリン酸；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸*n*-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸*sec*-ブチル、アセト酢酸*t*-ブチル、2,4-ヘキサレンジオン、2,4-ヘプタレンジオン、3,5-ヘプタレンジオン、2,4-オクタレンジオン、2,4-ノナレンジオン、5-メチル-ヘキサレンジオン等の金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物；スルパース3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-163、-164（以上、ビックケミー社製）等の脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミン；ジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等（特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等）のシリコーン化合物；等が例示される。

#### 【0124】

上記のようにして得られる部分加水分解生成物は、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質となっている。

。この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。

【0125】

ここで凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、加水分解生成物の分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。

【0126】

また透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対照試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して、好ましくは80～100%の透過率を表す状態をいう。

【0127】

加水分解生成物の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い透過率を得るためには、通常1～100nm、好ましくは1～50nm、より好ましくは1～10nmの範囲である。

【0128】

前記金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒として用いるシラノール縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート等を例示することができる。

【0129】

具体的には、酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレート、チタンテトラエトキサイド、チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキサイド、チタンビス（アセチルアセトニル）ジプロポキサイド等を例示することができる。

【0130】

前記金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒として用いる酸触媒としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。

【0131】

前記溶液（b）中の、少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤としては、少なくとも水酸基と疎水性基とを同一分子内に有するものであれば、特に制限されない。具体的には、前記式（II）で表される化合物を好ましく例示することができる。

【0132】

式（II）中、 $R^1$ 、M、X、n及びmは、前記と同様の意味を表す。（ $m-n-1$ ）が2以上のとき、Xは同一であっても、相異なってもよい。

【0133】

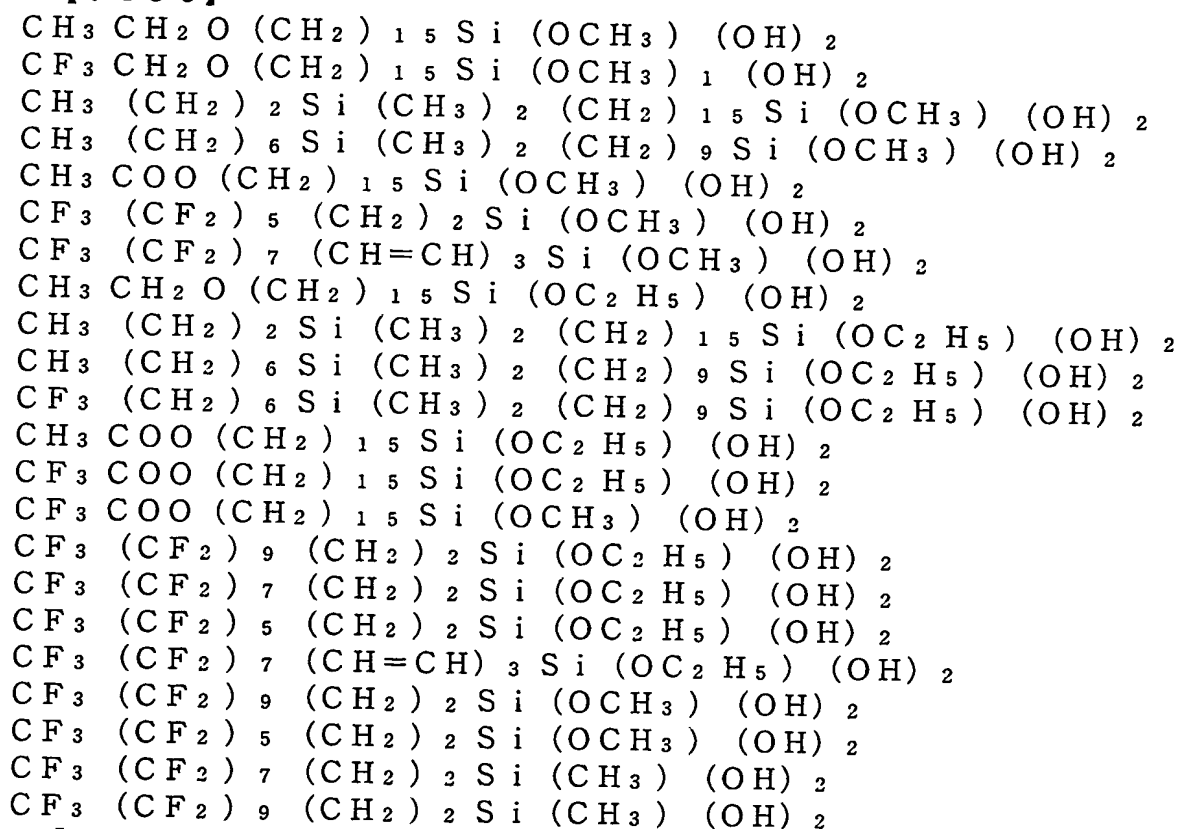
また、前記溶液（b）は、少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤のほか、該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含有していてもよい。かかる触媒としては、前記溶液（a）で用いるのと同様の触媒が挙げられる。

【0134】

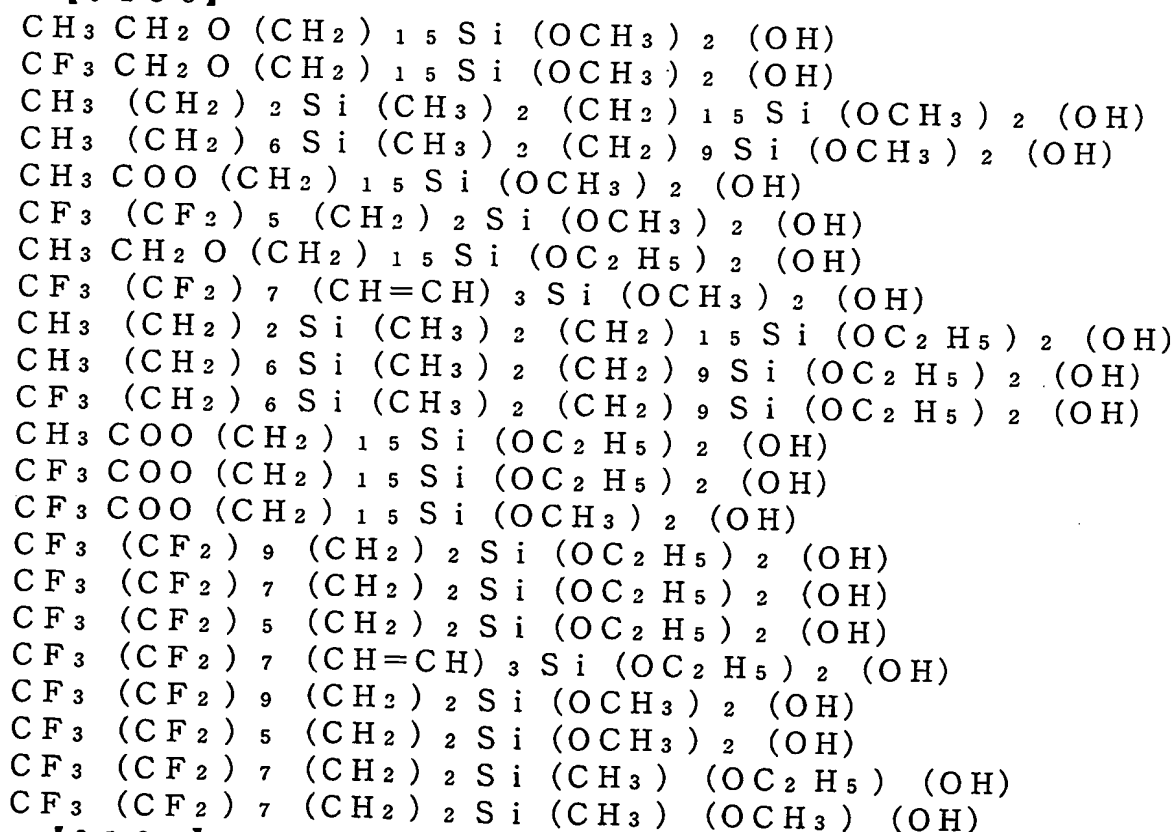
前記式（II）で表される化合物としては、下記に示す化合物等を例示することができ

る。尚、金属原子Mとしてケイ素原子を用いた化合物を代表として例示している。

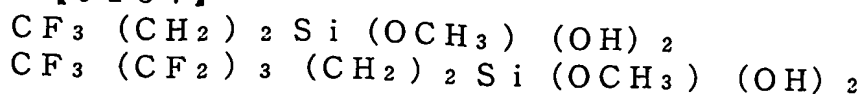
## 【0135】



## 【0136】



## 【0137】



【0 1 3 8】

出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 5 7 7 3

CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> O [CF (CF<sub>3</sub>) CF (CF<sub>3</sub>) O]<sub>2</sub> CF (CF<sub>3</sub>) CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>) (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (NCO)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (NCO)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (NCO)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (NCO)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (NCO)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>10</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>40</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)  
 CH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> O [CF (CF<sub>3</sub>) CF (CF<sub>3</sub>) O]<sub>2</sub> CF (CF<sub>3</sub>) CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OH)

$$\begin{array}{l}
 \text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ O (CH}_2\text{)}_{15} \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CF}_3 \text{ CH}_2 \text{ O (CH}_2\text{)}_{15} \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CH}_3 \text{ (CH}_2\text{)}_2 \text{ Si (CH}_3\text{)}_2 \text{ (CH}_2\text{)}_{15} \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CH}_3 \text{ (CH}_2\text{)}_6 \text{ Si (CH}_3\text{)}_2 \text{ (CH}_2\text{)}_9 \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CH}_3 \text{ COO (CH}_2\text{)}_{15} \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CF}_3 \text{ (CF}_2\text{)}_5 \text{ (CH}_2\text{)}_2 \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CF}_3 \text{ (CF}_2\text{)}_7 \text{ (CH=CH)}_3 \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ O (CH}_2\text{)}_{15} \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CH}_3 \text{ (CH}_2\text{)}_2 \text{ Si (CH}_3\text{)}_2 \text{ (CH}_2\text{)}_{15} \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CH}_3 \text{ (CH}_2\text{)}_6 \text{ Si (CH}_3\text{)}_2 \text{ (CH}_2\text{)}_9 \text{ Si (OH)}_3 \\
 \text{CF}_3 \text{ (CH}_2\text{)}_6 \text{ Si (CH}_3\text{)}_2 \text{ (CH}_2\text{)}_9 \text{ Si (OH)}_3
 \end{array}$$

【0 1 4 1】

【0 1 4 2】

【0 1 4 3】



$\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OH})_2$

これらの化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0144】

溶液(a)及び溶液(b)に用いる有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒が好ましく、炭化水素系溶媒がより好ましい。なかでも、沸点が100～250℃のものが特に好ましい。

#### 【0145】

具体的には、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン等の炭化水素系溶媒； $\text{CBr}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CClF}_2$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CBrF}$ 、 $\text{CBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2$ 、 $\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$ 等フロン系溶媒、フロリナート(3M社製品)、アフルード(旭ガラス社製品)等のフッ化炭素系溶媒；ジメチルシリコン、フェニルシリコン、アルキル変性シリコン、ポリエーテルシリコン等のシリコン系溶媒；が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0146】

有機溶媒溶液中の金属系界面活性剤の含有量は、特に制限はないが、溶液(a)、溶液(b)のいずれの場合においても、緻密な単分子膜を製造するためには、0.1～30重量%の範囲が好ましい。

#### 【0147】

また、溶液(a)を用いる場合において、金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒の使用量は、形成する単分子の有機薄膜の物性に影響を与えない量であれば特に制限されないが、金属系界面活性剤1モルに対して酸化物換算モル数で、通常0.001～1モル、好ましくは0.001～0.2モルである。

#### 【0148】

本発明の有機薄膜製造方法は、前記溶液(a)又は溶液(b)(以下、これらをまとめて「有機溶媒溶液」ともいう。)に基板を接触させる工程を含み、該溶液中の水分量を所定範囲内にすることを特徴とする。有機溶媒溶液中の水分量を一定範囲内に制御することにより、あらゆる材質の基板に対応して、緻密な有機薄膜を速やかに形成することができる。

#### 【0149】

有機溶媒溶液中における水分量は、用いる基板、金属系界面活性剤、触媒、有機溶媒等の種類により決定される。具体的には、基板表面への化学吸着が阻害される、緻密な単分子膜が製造できない、用いる金属系界面活性剤の損失量が多い、触媒が失活する、等の問題が起きない量以下で、かつ、膜の形成を促進活性化させるのに十分な量以上である。

## 【0150】

膜の形成を促進活性化させるのに十分な量とは、例えば、ディップ法により該溶液を基板に接触させる場合、接触時間10分以内、好ましくは5分以内で、緻密で均質な有機薄膜を1度にしかも基板全面に形成させることができる程度をいう。

## 【0151】

具体的には、50ppm以上が好ましく、50ppmから有機溶媒への飽和水分量の範囲、より具体的には、50～1000ppmの範囲がより好ましく、200～800ppmの範囲が特に好ましい。水分量が50ppm以上であると、迅速に有機薄膜の形成を行うことができ、また、水分量が1000ppm以下であれば、金属系界面活性剤等が失活するという問題がない。

## 【0152】

なお、ここで示す水分量は、有機溶媒溶液の一部を採取してカールフィッシャー法で測定した値を示し、その方法原理を用いた装置で測定した値であれば、測定装置については特に限定されない。なお、有機溶媒溶液が均一である場合には、均一な溶液を一部採取して測定し、有機溶媒層と水分層が2層となっている場合には、有機溶媒層より一部採取して測定し、有機溶媒中に水分層が分散し分離不可能な状態な場合には、その分散液をそのまま採取して測定した値を示す。

## 【0153】

本発明においては、該基板を接触させる工程において、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持し、同一溶液を用いて該工程を2回以上繰り返すのが好ましい。

## 【0154】

所定範囲とは、上記した水分量の所定範囲と同じ意味を表し、水分量をそのような範囲に保持することにより、液を交換することなく接触させる工程を複数回繰り返し行なっても、緻密で均質な有機薄膜を形成することができる。同一溶液を用いて、2以上の基板に対して1回の接触工程操作で、接触した全面に緻密で均質な有機薄膜を、短時間の接触時間で形成することができる。

## 【0155】

この場合、同一溶液とは、1回の接触工程操作を行った後その溶液の全部または一部を廃棄して新たな溶液に交換する場合を除く意味であり、後述するように、何らかの方法で水分量を所定範囲内に保持した溶液は、同一溶液として含むものとする。

## 【0156】

水分量を所定範囲内にする、又は水分量を所定範囲内に保持する方法として、具体的には、

- (1) 有機溶媒溶液に接触して水層を設ける方法、
- (2) 有機溶媒溶液中に、保水性物質を水を含ませた状態で共存させる方法、
- (3) 有機溶媒溶液を、水分を含む気体に接触させる方法、
- (4) 適宜水を添加する方法、等を例示することができる。

## 【0157】

これらの方法は単独で用いても、2以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0158】

用いる水は中性であれば特に制限されないが、純水または蒸留水を用いるのが好ましい。また、用いる有機溶媒は、無水のものでも、あらかじめ一定量の水分含むものでも構わない。

## 【0159】

上記(1)の方法においては、炭化水素系溶媒等の、水層と分離する有機溶媒を用いた場合には、有機溶媒層と分離した形で水層を共存させてもよいし、有機溶媒溶液を水層中に循環または通過させ分離した有機溶媒層を用いてもよい。

## 【0160】

低級アルコール等の、水層と分離しない水の溶解度の大きい有機溶媒を用いた場合には、有機溶媒は浸透しないが水は浸透する膜等を介在させて有機溶媒溶液と水層を接触させ

る方法等を例示することができる。

【0161】

上記(2)の方法において、保水性物質としては、有機溶媒溶液中において水を分離せずに有機溶媒溶液中に浮遊しない物質が好ましい。

【0162】

具体的には、吸水性高分子等の有機系保水材；ゼオライト、珪酸白土、バーミキュライト、多孔質セラミック等の無機系保水材；界面活性剤等の、溶液中に水を核とするミセル分子を形成することのできる化合物；等が挙げられ、なかでも、ゴミ等の混入が避けられる等の理由から、ガラス繊維フィルターが特に好ましい。

【0163】

また、有機溶媒への水の溶解度をあげるために親水性の溶媒を用いる方法も考えられる。この場合の親水性溶媒も便宜上保水することのできる物質として含むこととする。

【0164】

保水性物質に含ませる水分量は特に制限されないが、有機溶媒溶液中で水が保水性物質と分離して遊離していない状態になるまでの水分量が好ましい。また、水分を適時添加して保水できる物質に含ませることもできる。また、保水性物質を、溶液と外気の界面または、外気から連続して溶液内に設けることにより、外気の湿気等を吸湿することにより、水分を溶液に補給することもできる。

【0165】

また、上記(3)の方法において、用いる気体は、溶液中の各成分に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、具体的には、空気、窒素ガス、アルゴンガス等を例示することができる。

【0166】

水分を含む気体を得る方法としては、気体に水分を含ませる方法；気体を加湿する方法；等が挙げられる。

【0167】

気体に水分を含ませる方法として、ガスを水中に潜らせる、ガスを水または温水表面に接触させる等の水とガスを接触させる方法；水蒸気を含むガスをそのまま用いる方法；等を例示することができる。

【0168】

気体を加湿する方法として、蒸気加湿法、水噴霧加湿法、または気化加熱法等を例示することができる。

【0169】

水分を含む気体と有機溶媒溶液とを接触させる方法としては、水分を含む気体を有機溶媒溶液中に吹き込む、または有機溶媒溶液表面に吹き付ける方法；有機溶媒溶液を、水分を含む気体雰囲気下に、必要に応じて攪拌しながら放置する方法；有機溶媒溶液を、加湿された雰囲気下に、必要に応じて攪拌しながら放置する方法；等を例示することができる。

【0170】

水分を含む気体を吹き込む方法においては、必要に応じて吹き込み装置、清浄装置、ろ過装置等を付設するのが好ましい。

【0171】

また、上記(4)の方法において、具体的には、有機溶媒溶液中の水分量の減少を観測し、減少量に応じて水、又は相溶性を有する有機溶媒もしくは同一の有機溶媒で希釈した水を適宜追加する方法；一定量の水を含有する同一組成の有機溶媒溶液を供給する方法；等を例示することができる。

【0172】

本発明の有機薄膜製造方法に用いる基板としては、特に制約はないが、有機溶媒溶液中の有機薄膜を形成する分子と相互作用し得る官能基を表面に有する基板が好ましく、特に活性水素を表面に有する基板が好ましい。活性水素を表面に有する基板を用いると、基板

表面の活性水素と、有機溶媒溶液中の分子が、化学的な相互作用により基板表面に容易に化学吸着膜を形成することができる。

#### 【0173】

活性水素とは、プロトンとして解離しやすいものをいい、活性水素を含む官能基としては、水酸基 ( $-OH$ )、カルボキシル基 ( $-COOH$ )、ホルミル基 ( $-CHO$ )、イミノ基 ( $=NH$ )、アミノ基 ( $-NH_2$ )、チオール基 ( $-SH$ ) 等が挙げられ、なかでも、水酸基が好ましい。

#### 【0174】

基板表面に水酸基を有する基板として、具体的には、アルミニウム、銅、ステンレス等の金属；ガラス；シリコンウェハー；セラミックス；プラスチック；紙；天然繊維又は合成繊維；皮革；その他親水性の物質；等からなる基板が挙げられる。なかでも、金属、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、及びプラスチックからなる基板が好ましい。

#### 【0175】

プラスチックや合成繊維のように表面に水酸基を持たない材質からなる基板には、予め基板表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で（例えば100Wで20分）処理したり、コロナ処理して親水性基を導入することができる。ポリアミド樹脂又はポリウレタン樹脂等からなる基板は、表面にイミノ基が存在しており、このイミノ基の活性水素と金属系界面活性剤のアルコキシシリル基等とが脱アルコール反応し、シロキサン結合 ( $-SiO-$ ) を形成するのでとくに表面処理を必要としない。

#### 【0176】

また、表面に活性水素を持たない基板を用いる場合、この基板の表面に、予め  $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $Cl-(SiCl_2O)_b-SiCl_3$ （式中、 $b$  は自然数）から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させた後、脱塩化水素反応させることにより、表面に活性水素を有するシリカ下地層を形成しておくこともできる。

#### 【0177】

有機溶媒溶液を基板に接触させる方法としては、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。具体的には、ディップ法、スピンコート法、スプレー法、ローラコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法等が挙げられ、なかでも、ディップ法が好ましい。

#### 【0178】

有機溶媒溶液を基板に接触させる工程は、1度に長い時間行っても、短時間の塗布を数回に分けて行ってもよい。膜形成を促進するために超音波を用いることもできる。

#### 【0179】

接触させる温度は、該溶液が安定性を保てる範囲であれば特に制限されないが、通常、室温から溶液の調製に用いた溶媒の還流温度までの範囲である。接触に好適な温度とするには、該溶液を加熱するか、基板そのものを加熱すればよい。

#### 【0180】

有機溶媒溶液に基板を接触させる工程は、有機溶媒溶液中に基板を浸漬させる工程であるのが好ましい。有機溶媒溶液中の水分量を保持しながら、基板を浸漬させる方法としては、具体的には、

(a) 水分調整槽と基板浸漬槽を設け、水分調整槽で水分調整した液を基板浸漬槽に循環させる方法、

(b) 基板浸漬槽を複数設け、一つの基板浸漬槽で基板を浸漬している間に他の浸漬槽において水分調整を行う方法、

(c) 上述した水分量を所定範囲内に保持する手段を基板浸漬槽に直接設け、適宜、水分を補給する方法、等が挙げられる。

#### 【0181】

有機溶媒溶液に基板を接触させる工程の後には、膜表面に付着した余分な試剤や不純物を除去するために、基板表面を洗浄する工程 (B) を設けることもできる。洗浄工程を設けることにより、膜厚を制御することができる。

## 【0182】

洗浄方法としては、表面の付着物を除去できる方法であれば特に制限されず、具体的には、金属系界面活性剤を溶解し得る溶媒中に基体を浸漬させる方法；真空中、又は常圧下で大気中に放置して蒸発させる方法；乾燥窒素ガス等の不活性ガスをブローして吹き飛ばす方法；等を例示することができる。

## 【0183】

また、有機溶媒溶液に基板を接触させる工程の後には、基板表面上に形成された膜を安定化させるために、基板を加熱する工程（C）を設けることもできる。基板を加熱する工程（C）は、上記洗浄工程（B）の後に設けるのが好ましい。加熱する温度は、基板、膜の安定性によって適宜選択することができる。

## 【0184】

本発明においては、有機溶媒溶液に基板を接触させる工程を、湿度を40%RH以上に保持した空間内において実施するのが好ましく、湿度を60%RH以上に保持した空間内において実施するのがより好ましい。このような空間内においては、有機溶媒溶液中の水分量がより好ましく保持され、連続的に基板を接触させても再現性良く緻密な単分子膜を形成することができる。

## 【0185】

本発明の有機薄膜製造方法は、単分子膜の製造にも2層以上の多層膜の製造にも用いることができ、特に単分子膜の製造に好適に用いることができる。また、物理的な吸着により表面に膜を形成させる方法としても用いることができる。

## 【0186】

## 2) 有機薄膜製造用溶液の保存方法

本発明の有機薄膜製造用溶液の保存方法は、(α)少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤と、該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒、又は(β)少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を含む有機溶媒溶液を水で処理することにより、該有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持するとともに、容器内に密閉することを特徴とする。

## 【0187】

有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定範囲内に保持する方法としては、前述した方法と同様の方法が挙げられる。

## 【0188】

容器内に密閉することにより、有機溶媒とともに水分が大気中に揮散して水分量が減少するのを防ぐことができる。

## 【0189】

## 3) 自己集合膜形成用溶液

本発明の自己集合膜形成用溶液は、基板表面に自己集合膜を形成する自己集合膜形成用溶液であって、自己集合膜を形成する分子が、溶液中において集合体を形成していることを特徴とする。

## 【0190】

水分量が所定範囲内である有機溶媒溶液（以下、「有機薄膜製造用溶液」という。）中において、有機薄膜を形成する分子が集合体を形成している場合には、得られる有機薄膜は自己集合膜となる（この場合の有機薄膜製造用溶液を、自己集合膜形成用溶液という。）。

## 【0191】

本発明において、自己集合膜とは、外部からの強制力なしに秩序だった構造を形成してなる膜を意味する。

## 【0192】

自己集合膜を形成する分子は、自己集合膜形成用溶液の調製に用いた金属系界面活性剤から得られたものである。金属系界面活性剤の分子は、自己集合膜形成用溶液中で、溶媒により溶媒和されて単独に存在するのではなく、幾つかが集まって集合体を形成している

## 【0193】

金属系界面活性剤として、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を用いた場合には、集合体は、該金属系界面活性剤を、該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒及び水により処理して得られたものであり、金属系界面活性剤として、少なくとも1以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を用いた場合には、集合体は、該金属系界面活性剤を水により処理して得られたものである。

## 【0194】

集合体の形態は、分子が、疎水性部分同士、または親水性部分同士で分子間力、配位結合、または水素結合等により集合した形態；膜を形成する分子が、共有結合により結合して集合した形態；水等の他の媒体が、核もしくは仲介として、ミセル等を形成した形態；またはこれらが組み合わさった形態；等である。

## 【0195】

集合体の形状は特に限定されず、球状、鎖状、帯状等いずれの形状であってもよい。集合体の平均粒径は、特に限定されないが、10～1000nmの範囲が好ましい。

## 【0196】

また、集合体のゼータ電位（界面動電電位）の値は、同一溶媒中における基板のゼータ電位の値よりも大きいことが好ましい。集合体のゼータ電位がプラスで、基板のゼータ電位がマイナスであるのが特に好ましい。このようなゼータ電位値を有する集合体を形成する自己集合膜形成用溶液を用いると、結晶性を有した緻密な単分子膜を製造することができる。

## 【0197】

## 4) 化学吸着膜

本発明の化学吸着膜は、基板上に形成されてなる化学吸着膜であって、前記基板が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することを特徴とする。

## 【0198】

本発明の化学吸着膜は、本発明の有機薄膜製造方法により製造することができる。本発明の化学吸着膜は、基板が結晶性であるかないかにかかわらず結晶性を有する。この場合、結晶性とは、多結晶であっても、単結晶であっても構わない。

## 【0199】

化学吸着膜としては、金属-酸素結合を介して共有結合した有機薄膜を例示することができる。

## 【実施例】

## 【0200】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって限定されるものではない。

## 【0201】

## (1) 触媒の調製-1

チタンテトライソプロポキシド (A-1: 純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%、日本曹達(株)製) 12.4gを4つ口フラスコ中で、トルエン45.0gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール/液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水1.26g ( $H_2O/Ti=1.6$  (モル比)) をイソプロパノール11.3gに混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%の部分加水分解溶液 (C-1) を得た。

## 【0202】

## (2) 触媒の調製-2

窒素ガス置換した4つ口フラスコ中で、チタンテトライソプロポキシド (A-1: 純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%、日本曹達(株)製) 530gをトルエン1

96.0 gに溶解し、エタノール／ドライアイスバスで $-15^{\circ}\text{C}$ に冷却した。別に、イオン交換水30.4 g ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=0.9$  (モル比)) をイソプロパノール274 gに混合し、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら90分間で滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を $-15^{\circ}\text{C}$ ～ $-10^{\circ}\text{C}$ に維持した。滴下終了後、 $-10^{\circ}\text{C}$ で30分間、室温まで昇温後1時間攪拌を続け、無色透明の液体を得た。この溶液をエタノール／ドライアイスバスで $-80^{\circ}\text{C}$ に冷却し、イオン交換水20.3 g ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=0.6$  (モル比)) とイソプロパノール183 gの混合溶液を90分間で滴下しながら攪拌した。滴下終了後、3時間かけて室温に戻し、この溶液を $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ で2時間還流し、酸化チタン換算濃度で5重量%の無色透明な部分加水分解溶液(C-2)を得た。この溶液は、平均粒径が5.6 nmでシャープな単分散性のゾルであった。

#### 【0203】

##### (3) 触媒の調製-3

チタンテトライソプロポキシド(A-1:純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%、日本曹達(株)製)17.79 g (62.6 mmol)と脱水トルエン65.31 gを液温 $18^{\circ}\text{C}$ 、窒素ガス雰囲気下に、フラスコ中で混合攪拌し溶解した。そこへ水1.69 g (93.9 mmol、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=1.5$  (モル比))、脱水イソプロパノール30.42 g、脱水トルエン30.42 gの混合物(水の濃度は、イソプロパノールとトルエンの混合溶媒に対する水の飽和溶解度の22%に相当する)を液温 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら2時間で滴下したところ、淡い黄色透明の溶液が得られた。さらに液温 $18^{\circ}\text{C}$ で1.5時間攪拌すると少し黄色が強くなり、その後、2.5時間還流すると無色の透明液となった。溶液の酸化物濃度は3.4重量%であった。この溶液にトルエンを加え、酸化物濃度1.0重量%になるように希釈し、触媒(C-3)を得た。

#### 【0204】

##### (4) 触媒の調製-4

イソプロパノール(IPA)に分散したシリカゾル(IPA-ST-S、25重量%、日産化学工業(株)製)を脱水トルエンに分散し、シリカ換算濃度1重量%の分散液(C-4)を得た。

#### 【0205】

##### (5) 触媒の調製-5

チタンテトライソプロポキシド(A-1:純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%、日本曹達(株)製)12.4 gを4つ口フラスコ中で、トルエン45.0 gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／ドライアイスバス中で $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却した。別に、イオン交換水1.26 g ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=1.6$  (モル比)) をイソプロパノール11.3 gに混合後、 $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を $-20^{\circ}\text{C}$ に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%の部分加水分解溶液(C-5)を得た。

#### 【0206】

##### (6) 触媒の調製-6

テトラキス(トリメチルシロキシ)チタニウム(Gelest社製)を脱水トルエンに溶解して、濃度1重量%の触媒液(C-6)を得た。

#### 【0207】

##### (7) 触媒の調製-7

イオン交換水を $-40^{\circ}\text{C}$ で滴下するほかは、触媒の調製-1と同様にして、部分加水分解溶液(C-7)を得た。

#### 【0208】

##### (8) 金属系界面活性剤-1

有機薄膜製造用溶液の調製用の金属系界面活性剤として、下記のM-1を用いた。

#### 【0209】

M-1: n-オクタデシルトリメトキシシラン(ODS) (Gelest社製)

## 【0210】

## (9) 金属系界面活性剤-2

有機薄膜製造用溶液の調製の金属系界面活性剤として、下記の方法によりM-2:n-オクタデシルトリヒドロキシシラン(ODHS)を得た。

## 【0211】

窒素ガス置換した4つ口フラスコ中で、脱水エタノール82g、0.1N-塩酸0.6g、水9gを仕込み、0℃に冷却した。次に上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながらオクタデシルトリエトキシシラン7.8gを滴下した。滴下後、反応液を室温で3時間保持した。反応液をろ過後、室温にて2時間真空乾燥し、白色粉末(M-2)を4.4g(収率:72%)得た。

## 【0212】

## (10) 有機薄膜製造用溶液の調製-1

脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、第1表に示す含水トルエンを調製した。この含水トルエンに金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-1~C-4を、第1表に示す所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌して、溶液(SA-1~SA-10)を得た。

## 【0213】

## (11) 有機薄膜製造用溶液の調製-2

水分量350ppmの含水トルエンに金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。この溶液に触媒C-1~C-4を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、十分に水を含んだ直径3cmのガラス繊維濾紙(GA-100、東洋濾紙(株)製)を瓶の底に沈ませて蓋をした。室温で2時間静置して溶液(SA-11~SA-14)を得た。

## 【0214】

## (12) 有機薄膜製造用溶液の調製-3

水分量350ppmの含水トルエンに、金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。この溶液に触媒C-1~C-7を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、18L/分の送風器と木下式ガラスボールフィルターをバブリング用いて、25℃で、飽和水蒸気をバブリングさせて、水分量調整した溶液(SA-15~SA-18、SA-22~SA-25)を得た。

## 【0215】

## (13) 有機薄膜製造用溶液の調製-4

脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量を100ppmにした含水トルエンを調製した。この溶液に金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。この溶液に触媒C-3を第1表に示す所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、10gのイオン交換水を加え、蓋をして25℃で乳化しないように軽く5分間攪拌し、水を飽和させた溶液(SA-19、SA-20)を得た。水は、攪拌後、下層に分離していた。

## 【0216】

## (14) 有機薄膜製造用溶液の調製-5

有機薄膜製造用溶液の調製方法-3(触媒C-3使用)の方法に準じ、水分量が不明のトルエンを用い、バブリング時間を調整し、水分量が250ppmの溶液(SA-21)を得た。

## 【0217】

## (15) 有機薄膜製造用溶液の調製-6

水分量400ppmのテトラヒドロフラン(THF)に、金属系界面活性剤M-2を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で3時間攪拌した。この溶液100gを瓶に移し、十分に水を含んだ直径3cmのガラス繊維濾紙(GA-100、東洋濾紙(株))



製)を瓶の底に沈ませて蓋をした。室温で2時間静置して溶液(SA-26)を得た。

#### 【0218】

##### (16) 有機薄膜製造用溶液の調製-7

比較例用の有機薄膜製造用溶液(R-1~R-6)を以下のように調製した。

R-1: イオン交換水を加えない以外は有機薄膜製造用溶液の調製方法-1と同様に調製した。

R-2~R-4: 脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量が100、210、94 ppmであるトルエンを調製した。この溶液に金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-2を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌して調製した。

R-5: 触媒を加えない以外は有機薄膜製造用溶液の調製方法-1と同様に調製した。

R-6: 脱水トルエンに金属系界面活性剤M-1を溶解し、室温で30分間攪拌後、触媒C-5を滴下し、室温で3時間攪拌して調製した。

#### 【0219】

##### (17) 有機薄膜製造用溶液の評価

各溶媒または溶液中の水分量、平均粒径、ゼータ電位を下記の方法で測定した。結果を第1表にまとめて示す。

#### 【0220】

第1表中、処理前の水分量は、SA-1~SA-10、R-1~R-6においてはトルエン中の水分量を、SA-11~SA-14においてはガラス繊維濾紙を入れる前の溶液の水分量を、SA-15~SA-18、SA-22~SA-25においてはバブリングする前の溶液の水分量を、SA-19、SA-20においては水を加える前の溶液の水分量を表す。

#### 【0221】

##### <水分量>

電量滴定法カルフィッシャー水分計(CA-07、(株)ダイアインスツルメンツ製)により測定した。

##### <平均粒径>

動的光散乱法粒子径測定装置(HPPS、Malvern社製)により測定した。

##### <ゼータ電位>

レーザーゼータ電位計(ELS-8000、大塚電子(株)製)により測定した。

#### 【0222】

【表1】

第1表

有機薄膜 製造用溶液	触媒 (C)	M-1と Cとの 混合比率*	処理前の 水分量 (PPM)	溶液中の 水分量 (PPM)	溶液中の 粒子の 平均粒径	ゼーター 電位
SA-1	C-1	95:5	1000	520	—	—
SA-2	C-1	90:10	800	480	—	—
SA-3	C-2	99:1	700	510	—	—
SA-4	C-2	90:10	1000	485	—	—
SA-5	C-2	60:40	1000	380	—	—
SA-6	C-3	95:5	800	450	—	—
SA-7	C-3	90:10	1000	480	—	—
SA-8	C-4	90:10	1000	390	—	—
SA-9	C-2	90:10	450	140	—	—
SA-10	C-2	90:10	320	107	—	—
SA-11	C-1	90:10	145	550	—	—
SA-12	C-2	90:10	150	560	—	—
SA-13	C-3	90:10	132	580	—	—
SA-14	C-4	90:10	110	560	—	—
SA-15	C-1	90:10	145	570	—	—
SA-16	C-2	90:10	150	580	—	—
SA-17	C-3	90:10	132	580	—	—
SA-18	C-4	90:10	110	570	—	—
SA-19	C-3	95:5	110	540	—	—
SA-20	C-3	90:10	110	530	—	—
SA-21	C-3	90:10	—	250	—	—
SA-22	C-7	90:10	240	467	—	—
SA-23	C-5	90:10	250	520	42nm	+47mV
SA-24	C-5	50:50	220	490	23nm	+53mV
SA-25	C-6	98:2	230	510	150nm	+116mV
SA-26	—	—	—	410	—	—
R-1	C-2	90:10	7	12	—	—
R-2	C-2	90:10	100	35	—	—
R-3	C-2	90:10	210	82	—	—
R-4	C-2	90:10	94	40	—	—
R-5	—	—	350	510	測定不可	0mV
R-6	C-5	90:10	3	2	測定不可	0mV

\*: (M-1のモル数):(C溶液中の金属成分の金属酸化物換算モル数)

## 【0223】

第1表から、SA-1～SA-10においては、トルエン中の水分量は、有機薄膜製造用溶液を調製した時点で、当初の半分位に減少することがわかった。その原因は、今のところ不明ではあるが、容器の壁への付着、大気への揮散等が考えられる。

## 【0224】

SA-11～SA-21から、後から水を添加する方法、水を含ませたガラス繊維濾紙を溶液中に共存させる方法、水蒸気を吹き込む方法により、水分量を増やすことができることがわかった。このことは、何らかの原因で水分量が減った有機薄膜製造用溶液であっ

ても、水分を保持できる手段を施すことにより、所定量以上の水分量を確保することができ、保存後溶液を使用する場合に、新たに溶液中の水分量を調整することなく有機薄膜製造用溶液として用いることができることがわかった。

#### 【0225】

第1表のSA-23～SA-25の結果より、調製された溶液は外観的には透明であるが、粒子を形成していることがわかった。また、この粒子は、水分および触媒を添加することにより形成されていることがわかった。このことより、金属系界面活性剤M-1が、水、及び触媒との何らかの相互作用により集合体を形成したものと推定された。

#### 【0226】

調製された溶液は、正のゼーター電位を示した。同一溶液において、基板となるソーダライムガラス、無機アルカリガラス、シリコンウェハーのゼーター電位を測定したところ、それぞれ-42 mV、-69 mV、-35 mVであり、溶液のゼーター電位の値より小さかった。水および触媒を添加しない場合の溶液のゼーター電位値は、0 mVであった。

#### 【0227】

##### (18) 有機薄膜の形成-1

超音波洗浄およびオゾン洗浄したソーダライムガラス基板 (SLG)、無アルカリガラス基板 (旭硝子 (株) 製; AN100)、シリコンウェハー (Si)、およびステンレス基板 (SUS316、SUS304) を、上記の溶液 (SA-1～SA-26、R-1～R-6) 中に、第2表に示す所定時間浸漬後引き上げ、トルエンで超音波洗浄した後に、60℃で10分間乾燥し、M-1の有機薄膜 (SAM-1～SAM-31、RL-1～RL-6) およびM-2の有機薄膜 (SAM-32) の形成を行った。

#### 【0228】

##### (19) 有機薄膜の評価

得られた有機薄膜の、接触角測定、膜の密着性評価、膜厚測定、XPS分析、SPM分析、膜の結晶性測定を下記の方法で行った。接触角、膜の密着性、膜厚の測定結果を第2表にまとめて示す。

#### 【0229】

##### <接触角>

各試料の表面にマイクロシリンジから水、トルエンまたはテトラデカンを5  $\mu$  lを滴下した後、60秒後に、接触角測定器 (エルマ (株) 製; 360S型) を用いて測定した。

##### <膜の密着性>

有機薄膜を水中で1時間超音波洗浄し、再度接触角を測定し、超音波洗浄前の値と比較し、同様の値を示したものを○、値が低下したものを×と評価した。

##### <膜厚>

得られた有機薄膜の膜厚を多入射角分光エリプソメーター (ウーラム社製) で測定した。

#### 【0230】

##### <X線光電子分光分析>

膜中の元素の分析は、X線光電子分光装置 (XPS装置: Quantum 2000、アルバックファイ (株) 製) を用いた。

##### <SPM分析>

得られた有機薄膜の形成過程および膜の欠陥の有無を走査プローブ顕微鏡 (SPM: SPA400、セイコーインスツルメンツ (株) 製) で測定した。

##### <膜の結晶性>

得られた有機薄膜の結晶性を薄膜X線回折装置 (ATX-G、RIGAKU社製) で測定した。

#### 【0231】

【表2】

第2表

	有機薄膜	膜形成用溶液	基板	浸漬時間	膜の接触角 (°)		膜の密着性	膜厚 (nm)
					水	トルエン またはテトラデカン*		
実施例	SAM-1	SA-1	SLG	2分	105	35	○	—
	SAM-2	SA-1	AN100	5分	106	36	○	—
	SAM-3	SA-1	Si	10分	102	33	○	—
	SAM-4	SA-2	SLG	2分	106	36	○	—
	SAM-5	SA-3	AN100	5分	104	34	○	—
	SAM-6	SA-4	Si	10分	105	32	○	—
	SAM-7	SA-5	SLG	2分	100	30	○	—
	SAM-8	SA-6	AN100	2分	101	32	○	—
	SAM-9	SA-7	Si	10分	101	31	○	—
	SAM-10	SA-8	SLG	5分	100	30	○	—
	SAM-11	SA-9	SLG	5分	101	31	○	—
	SAM-12	SA-10	SLG	5分	99	30	○	—
	SAM-13	SA-11	SLG	1分	102	32	○	—
	SAM-14	SA-12	AN100	2分	106	36	○	—
	SAM-15	SA-13	Si	5分	102	32	○	—
	SAM-16	SA-14	SLG	5分	100	30	○	—
	SAM-17	SA-15	SLG	1分	103	34	○	—
	SAM-18	SA-16	Si	5分	104	33	○	—
	SAM-19	SA-17	AN100	2分	102	32	○	—
	SAM-20	SA-18	SLG	5分	100	31	○	—
	SAM-21	SA-19	Si	5分	100	30	○	—
	SAM-22	SA-20	AN100	2分	107	35	○	—
	SAM-23	SA-22	SUS316	5分	109	23	○	—
	SAM-24	SA-22	SUS304	5分	110	27	○	—
	SAM-25	SA-23	SLG	1分	105	35	○	2.5
	SAM-26	SA-23	AN100	2分	105	35	○	2.5
	SAM-27	SA-23	Si	3分	106	36	○	2.7
	SAM-28	SA-24	AN100	2分	102	33	○	2.5
	SAM-29	SA-24	Si	2分	106	36	○	2.6
	SAM-30	SA-25	AN100	3分	104	34	○	2.5
	SAM-31	SA-25	Si	5分	105	32	○	2.6
	SAM-32	SA-26	SLG	5分	102	32*	○	—
比較例	RL-1	R-1	SLG	30分	82	13	×	—
	RL-2	R-2	Si	60分	73	9	×	—
	RL-3	R-3	SLG	5分	92	26	×	—
	RL-4	R-4	SLG	5分	88	19	×	—
	RL-5	R-5	Si	30分	65	13	×	測定不能
	RL-6	R-6	Si	60分	73	9	×	測定不能

## 【0232】

第2表より、水分量が50ppm以下では、長時間でも十分な接触角を示す有機薄膜は得られなかった。このことから、緻密な単分子膜を得るには、(i)所定量以上の水分量が必要であり、(ii)所定量以下の水分量である場合には、水を保持する手段により水分を補給し、所定量以上の水分量に保持された溶液とする必要があることがわかった。

## 【0233】

次に、SAM-1～SAM-24の膜をXPSで分析したところ、基板以外の元素である炭素の強いピークが観測された。同時に基板の成分元素も確認されていること、及び装置の測定原理から、膜厚は、10ナノメートル以下であることが示唆され、また、炭素の

面内分布も均一であった。比較例 RL-1~RL-4 の炭素含有量は、実施例の 1/3 程度以下であった。

#### 【0234】

また、SAM-25~31 の膜厚を測定したところ、金属系界面活性剤 M-1 の理論的分子長 (約 2.3 nm) にほぼ等しく、SAM-25~31 は単分子膜であることがわかった。

#### 【0235】

比較例 R-5 及び R-6 においては、膜厚測定が不能であり、単分子膜が得られていないことがわかった。以上のことより、有機薄膜製造用溶液中には、有機薄膜を形成する分子の集合体である粒子が生成していること、その粒子のゼータ電位値が、有機薄膜を形成する基板のゼータ電位値よりも大きいことが、良好な有機薄膜を高速で生成させる上で重要であることが示唆された。

#### 【0236】

また、金属系界面活性剤 M-2 を用いても、良好な有機薄膜 SAM-32 を形成することができた。水酸基を有する金属系界面活性剤のシラノールの関与した有機薄膜の形成が示唆される。

#### 【0237】

SAM-25~SAM-27 の X 線回折図を図 1 に示す。図 1 より、得られた有機薄膜は、面間隔は約 4.1 Å の良好な結晶性を示すことがわかった。以上のことより、膜を構成している分子は規則的に高密度充填しており、ガラス基板等の非結晶性基板上においても非常に高速に結晶性単分子膜を形成できることがわかった。

#### 【0238】

また、SAM-27 および SAM-31 の膜形成の過程について、浸漬時間を分割して、各時間における基板表面の SPM により、膜形成過程の経時変化を測定した。SPM チャート図をそれぞれ図 2 及び図 3 に示した。図 2 においては、浸漬時間が、(a) 1 秒以下、(b) 15 秒、(c) 30 秒、(d) 1 分における SPM チャート図であり、図 3 においては、浸漬時間が、(a) 1 秒以下、(b) 15 秒、(c) 1 分、(d) 5 分における SPM チャート図である。

#### 【0239】

図 2 及び 3 より、経時変化に伴い、基板上に有機薄膜が、徐々に成膜されることがわかった。また、図 2 (a)、図 3 (a) 等から、膜は、単分子で成長するのではなく、集合体を一つに単位として成長することが示唆された。

#### 【0240】

図 2 (a)、及び図 3 (a) より、その集合体の粒径を測定したところ、図 2 では、およそ 50 nm であり、図 3 では、およそ 200 nm であった。この集合体の大きさは、有機薄膜製造用溶液中の粒子の大きさ (SAM-27: 42 nm、SAM-31: 150 nm) から計算される粒子の表面積と良好な相関が見られた。

#### 【0241】

以上のことより、有機薄膜製造用溶液中の、自己集合膜を形成する分子の集合体は、高速に緻密に成長する有機薄膜の成長単位となっていることが示唆された。

#### 【0242】

##### (20) 有機薄膜の形成-2

温度 25℃、湿度 35% の条件下、SA-21 溶液 100 g 中に、オゾン洗浄した 2 cm × 5 cm 角の無アルカリガラス基板を一度に 10 枚投入し、5 分間浸漬後、引き上げ、トルエンで超音波洗浄後、10 分間乾燥し、有機薄膜を得た。この作業を 20 回繰り返して、溶液の中の水分量と得られた化学吸着膜の特性を評価した。また、使用した溶液に、再度、飽和水蒸気をバブリングすることにより、水分量を 250 ppm に調整して、同様の操作で有機薄膜を得た。その結果をまとめて第 3 表に示す。

#### 【0243】

【表 3】

第 3 表

浸漬回数	1 回目	5 回目	10 回目	15 回目	20 回目	再度 パフリング*
水分量 (ppm)	250	208	156	112	101	250
接触角: 水(°)	107	95	92	86	83	108
接触角: トルエン(°)	35	28	23	16	12	36

## 【0244】

第3表より、基板を浸漬する回数が増えるごとに、溶液中の水分量は減少し、得られた有機薄膜の接触角は低下することがわかった。このことから、水分量が減少すると、水分量が多い場合と同じ浸漬時間では、緻密な単分子膜が形成されないことが示唆された。

## 【0245】

## (21) 有機薄膜の形成-3

温度25℃で、湿度30%RH及び80%RHのクリーンルーム内で、それぞれ、SA-2溶液(水分量:480ppm)100g中に、オゾン洗浄した2cm×5cm角の無アルカリガラス基板を10分間隔で連続して7回投入した。各回3分間浸漬後、引き上げてトルエンで超音波洗浄し、60℃で10分間乾燥し、有機薄膜を形成した。結果をまとめて第4表に示す。

## 【0246】

【表 4】

第 4 表

浸漬回数	接触角:水(°)	
	湿度30%RH	湿度80%RH
1回目	104	105
4回目	86	104
7回目	77	105
浸漬終了後の水分量	180ppm	600ppm

## 【0247】

第4表より、湿度80%RH環境下では、短時間の浸漬で100°以上の高い接触角を有する薄膜が再現性良く得られることがわかった。一方、湿度30%RH環境下では、浸漬回数の増加に伴い接触角の低下がみられた。このことから、低湿度環境下では、浸漬工程において有機薄膜製造用溶液の水分量が低下し緻密な単分子膜が形成されないことがわかった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0248】

本発明の有機薄膜製造方法を用いると、不純物の少ない緻密な単分子膜を製造することができる。また、活性水素を含む基板を用いると、非結晶性の基板上においても、結晶性の高い、密着性に優れた、単分子で均質な化学吸着膜を成膜することができる。

## 【0249】

本発明の化学吸着膜は、電気デバイス用等の設計パターンの形成用に用いられ、また、エレクトロニクス製品、特に電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用でき、産業上の利用価値は高いといえる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0250】

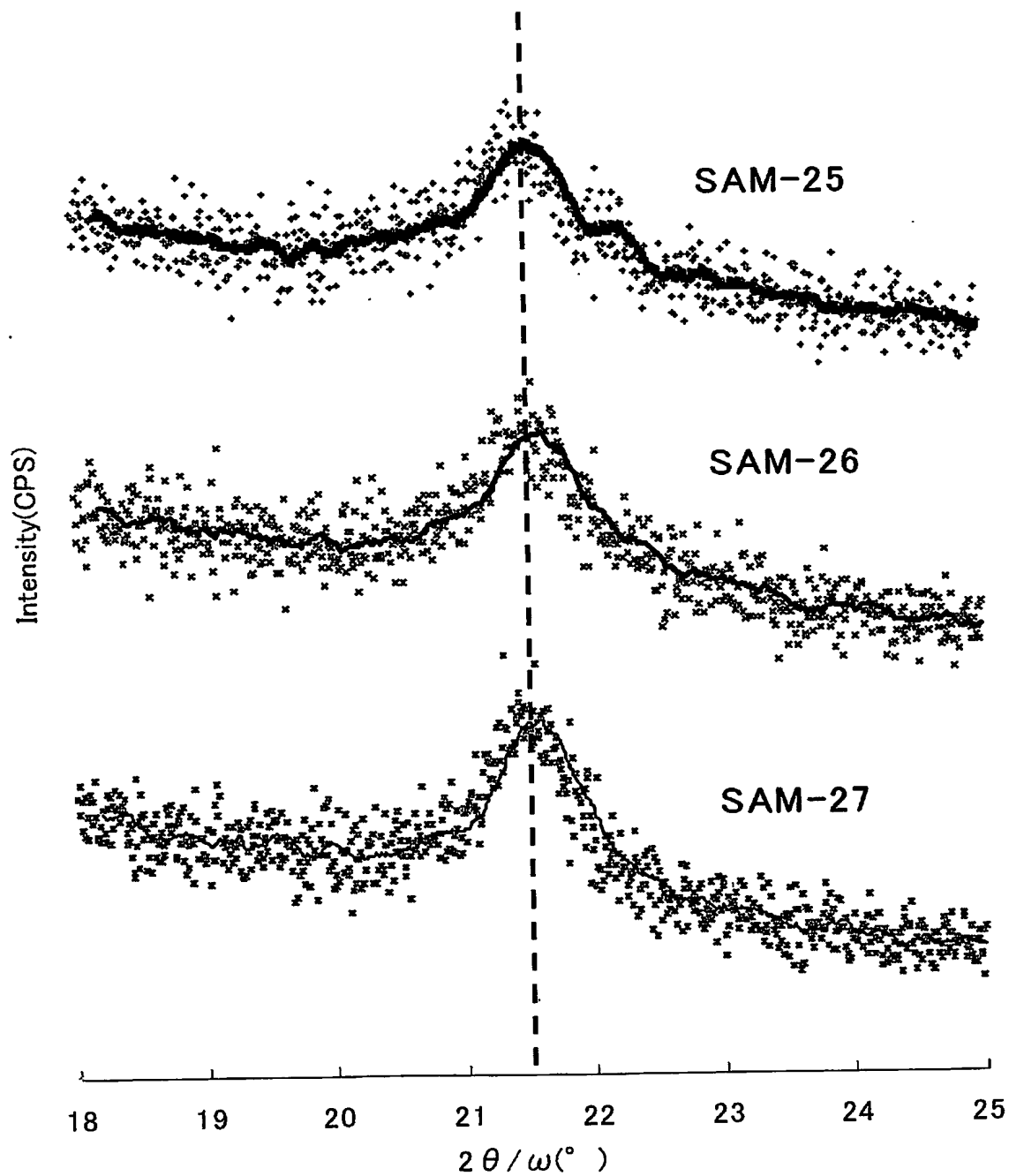
【図1】有機薄膜SAM-25～SAM-27の薄膜X線結晶回折図を示す。

【図2】SAM-27を形成する過程において、浸漬時間（a）1秒以下、（b）15秒、（c）30秒、（d）1分として得られた有機薄膜のSPMチャートを示す。

【図3】SAM-31を形成する過程において、浸漬時間（a）1秒以下、（b）15秒、（c）1分、（d）5分として得られた有機薄膜のSPMチャートを示す。

【書類名】図面

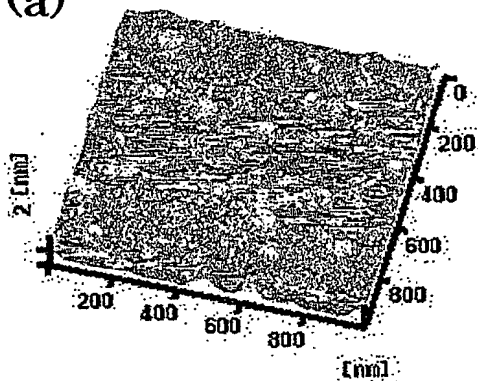
【図 1】



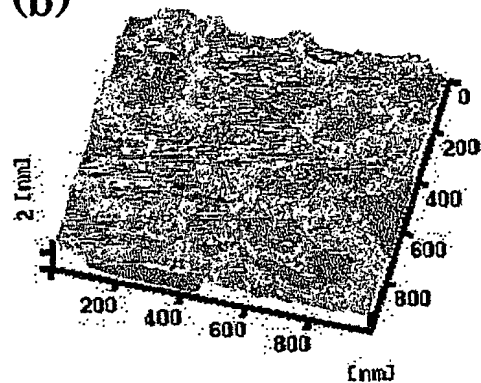


【図 2】

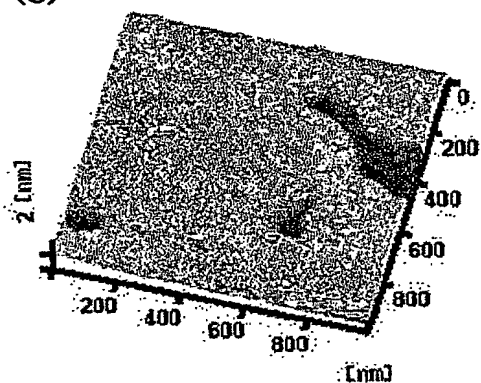
(a)



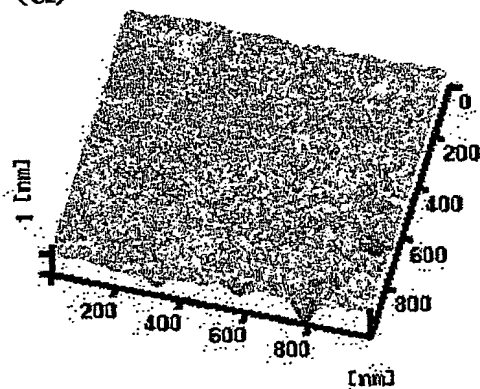
(b)



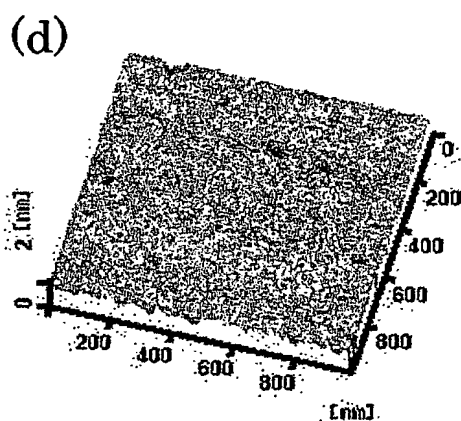
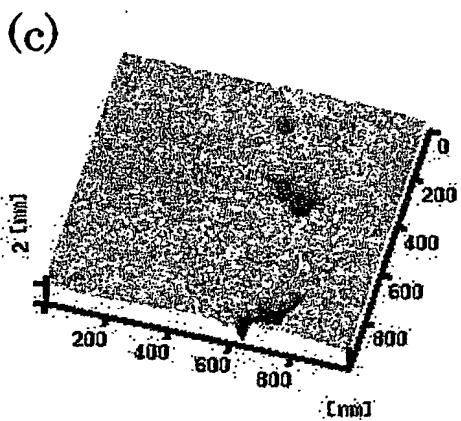
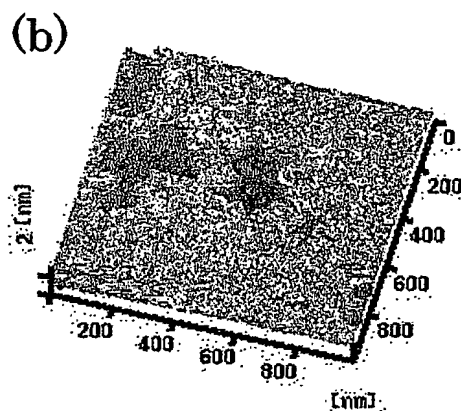
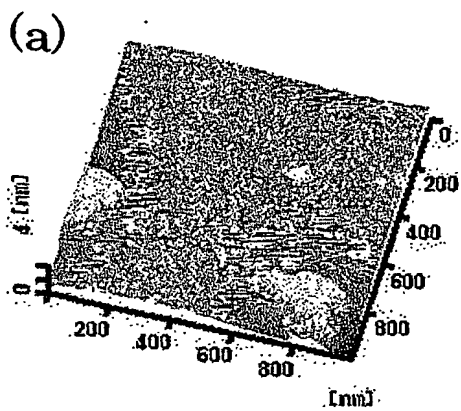
(c)



(d)



【図 3】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

## 【課題】

不純物が少なく、緻密で均質な有機薄膜を複数回連続して速やかに形成可能な有機薄膜製造方法、有機薄膜製造用溶液の保存方法、自己集合膜形成用溶液及び非結晶性基板上においても結晶性を有する化学吸着膜を提供する。

## 【解決手段】

基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜製造方法であって、(a) 少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒、又は (b) 少なくとも 1 以上の水酸基を有する金属系界面活性剤を含む有機溶媒溶液に前記基板を接触させる工程 (A) を含み、前記溶液中の水分量を所定範囲内にすることを特徴とする有機薄膜製造方法、この有機溶媒溶液の保存方法、自己集合膜を形成する分子が溶液中において集合体を形成してなる自己集合膜形成用溶液、基板が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することを特徴とする化学吸着膜。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-108732
受付番号	50400553528
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成16年 4月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 4月 1日
-------	-------------

【手数料の表示】	
----------	--

【納付金額】	16,000円
--------	---------

特願 2004-108732

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月22日

新規登録

住所  
氏名

東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
日本曹達株式会社